



ISSN 0254-0770

Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad
del Zulia
ISSN: 0254-0770
revistatecnica@gmail.com
Universidad del Zulia
Venezuela

Mayra Vásquez-Novoa, Carla Manciati,; Lenys Fernández; Patricio J. Espinoza-Montero
Validation of an anodic stripping voltammetry method for determination of arsenic in water samples

Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería,
Universidad del Zulia, vol. 42, núm. 1, 2019, pp. 25-33

Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=605766254005>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica Redalyc

Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso
abierto



REVISTA TÉCNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA

Una Revista Internacional Arbitrada
que está indizada en las publicaciones
de referencia y comentarios:

- SCOPUS
- Compendex
- Chemical Abstracts
- Metal Abstracts
- World Aluminium Abstracts
- Mathematical Reviews
- Petroleum Abstracts
- Current Mathematical Publications
- MathSci
- Revencyt
- Materials Information
- Periódica
- Actualidad Iberoamericana

UNIVERSIDAD DEL ZULIA



Validation of an anodic stripping voltammetry method for determination of arsenic in water samples

Mayra Vásconez-Novoa¹, Carla Manciati¹, Lenys Fernández^{3*} , Patricio J. Espinoza-Montero^{1,2*} 

¹Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental,
Centro de Investigación y Control Ambiental, Apartado 17-01-2759, Quito - Ecuador

² Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Apartado 17-01-2759, Quito - Ecuador

³ Universidad Simón Bolívar, Caracas – Venezuela

*Autor Contacto: lfernandez@usb.ve; pespinoza646@puce.edu.ec

<https://doi.org/10.22209/rt.v42n1a04>

Recepción: 07/06/2018 | Aceptación: 15/10/2018 | Publicación: 31/12/2018

Abstract

In this paper the validation of a method for quantification and speciation of As (III) and As (V) using gold (Au) electrodes by Anodic Stripping Voltammetry is reported. The method was applied in determining arsenic in water samples for human consumption and wastewater discharge of floriculture. The electroanalytical method performance was based on the quantification of total arsenic by electroreduction of As (III); and As (V) was quantified by difference. The samples were analyzed without and with chemical treatment with a reducing agent. The figures of merit indicate limit of detection of $3.64 \mu\text{g L}^{-1}$ and quantification limit of $7.07 \mu\text{g L}^{-1}$, achieving extraordinarily lower values compared with techniques already established in the literature. The method was validated by determining the amount of arsenic present in a certified reference material, QC-1132 SIGMA ALDRICH, reaching satisfactory results according to the reported acceptance interval for the material ($553 \pm 8.15 \mu\text{g L}^{-1}$). Therefore, the method was considered satisfactory for the quantification and speciation of As (III) and As (V) in real water samples and valid Ecuadorian regulations, INEN 1108:2011.

Keywords: Anodic stripping voltammetry; gold electrodes; electroanalysis; arsenic determination.

Validación de un método para la determinación de arsénico en muestras de agua mediante voltamperometría de redisolución anódica

Resumen

Se reporta la validación de una metodología para cuantificación y especiación de As (III) y As (V) empleando electrodos de oro (Au) mediante voltamperometría de redisolución anódica. El método se aplicó en la determinación de arsénico en muestras de agua de consumo humano y de descargas de florícolas. El desempeño del método electroanalítico, se basó en la cuantificación de As total mediante la electroreducción de As (III), y por diferencia se cuantificó As (V) mediante el análisis de las muestras sin y con tratamiento químico con L-cisteína como agente reducтор. Las figuras de mérito indican límite de detección de $3,64 \mu\text{g L}^{-1}$ y límite de cuantificación de $7,07 \mu\text{g L}^{-1}$. Valores extraordinariamente menores, comparados con técnicas ya establecidas en la literatura. La metodología se validó mediante la determinación de la cantidad de arsénico presente en un material de referencia certificado, QC -1132 SIGMA ALDRICH. Los resultados fueron considerados satisfactorios según el intervalo de aceptación reportado para el material ($553 \pm 8,15 \mu\text{g L}^{-1}$) y la normativa ecuatoriana vigente, INEN 1108:2011.

Palabras clave: Voltamperometría de redisolución anódica; Electrodos de oro; Electroanálisis; Determinación de arsénico.

Introducción

El arsénico se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre, en concentraciones alrededor de 2 mg Kg^{-1} ; concentración que depende de la ubicación geográfica, características geoquímicas del suelo, reacciones medioambientales, actividad biológica y antropogénicas [1]. La principal fuente de exposición de arsénico es a través del consumo de aguas contaminadas que contienen cantidades que superan el 1 mg L^{-1} [2]. El arsénico está clasificado entre los elementos más tóxicos y cancerígenos, lo que representa un serio problema de salud pública y medio ambiental [3]. La toxicidad del arsénico depende de su estado de oxidación, estructura química y solubilidad en el medio ambiente [4]. La toxicidad del As (III) se considera diez veces superior a la del As (V). Puede ocasionar dos formas de toxicidad; aguda y crónica. La primera debido a la exposición del arsénico en altas dosis ($> 3 \text{ mg Kg}^{-1}$ peso corporal) por tiempos cortos, y la crónica por ingestas de pequeñas concentraciones ($0,1 \text{ mg Kg}^{-1}$ peso corporal) en tiempos relativamente largos [5]. En nuestros países, es de vital importancia construir bases de datos locales y nacionales con información certera de la distribución y los efectos adversos de este elemento químico sobre los suelos productivos; fuentes potenciales de agua subterráneas y superficiales [6]. Razón por la cual se crea la necesidad de desarrollar metodologías analíticas confiables para cuantificar y especiar a dicho elemento en matrices acuosas, en micro-cantidades acordes con los límites máximos permitidos que exige la legislación ambiental ecuatoriana ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico). Las técnicas electroanalíticas se presentan como alternativa para la cuantificación de As a otras técnicas, que representan mayores costos y poca operatividad cuando se trata de análisis a nivel de campo [7], son altamente sensibles (en el orden de $\mu\text{g L}^{-1}$), de fácil operación y manejo, y no generan subproductos tóxicos; cumpliendo de esta forma uno de los principios de la química verde [8]. A pesar de que las técnicas electroanalíticas se han desarrollado hace varias décadas a nivel internacional, en Ecuador no son utilizadas como técnicas de rutina en los laboratorios acreditados que prestan servicio al público, ni existen registros de metodologías electroquímicas validadas ante el ente regulador de los laboratorios ecuatorianos (Servicio de Acreditación Ecuatoriano). En este trabajo se validó una metodología analítica por voltamperometría de redissolución anódica (ASV, por sus siglas en inglés) [9], para la cuantificación y especiación de As (III) y As (V) en matrices de agua de consumo humano y aguas de descargas municipales, utilizando oro (Au) como electrodo de trabajo. Los resultados obtenidos permiten proponer un método optimizado para dar servicio a la comunidad, la entrega de resultados confiables en períodos cortos de tiempo e incluso realizar análisis *in situ* en procedimiento de campo.

Parte Experimental

Reactivos e Instrumental

Se utilizó gas nitrógeno, (AGA), arsenito de sodio y arseniato de sodio heptahidratado (90%) de Merck-Germany, ácido nítrico (69,6% p/p), L-cisteína (99%), sulfato de hidracina (99%) y ácido clorhídrico (37,4%) de Fisher Scientific. Agua destilada y desmineralizada de 18 MW cm^{-1} . Celda de 15 mL de un compartimiento y tres electrodos. Electrodo de referencia Ag/AgCl, electrodo auxiliar de grafito, electrodo de oro (3 mm de diámetro) como electrodo de trabajo y un Potenciómetro CH-Instruments modelo 1200A, controlado por un software de la misma compañía.

Determinación de la concentración de As (III)

Previamente el electrodo de Au fue sometido al siguiente tratamiento. **Limpieza mecánica:** la superficie del disco de oro se sometió a un proceso de pulido sobre un disco "Felt Pad", con agua y alúmina (0,05 mm), mediante movimientos en forma de "ocho" por 15 minutos y se enjuagó con agua destilada bajo sonificación por 5 minutos. **Limpieza electroquímica:** para eliminar sustancias oxidadas e incrustadas en la superficie electródica previa limpieza mecánica, mediante Cronoamperometría [10], se aplicó al electrodo un potencial de $-0,64 \text{ V}$ por tres segundos en una solución $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Se verificó la efectividad de la limpieza mediante Voltámerometría Cíclica [10], en HCl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$. Las muestras de aguas fueron sometidas a agitación con un agitador magnético por 5 min, y posteriormente filtradas a través de membranas de $0,45 \mu\text{m}$ de diámetro (Minisart 16534 QNML). La cuantificación de los iones de As (III) se realizó mediante curvas de adición estándar. La celda se cargó con 10 mL de la muestra de agua respectiva diluida en solución $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl + $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de hidracina (electrolito soporte). Previo a cada medida se burbujeó con gas nitrógeno por 15 min. Se realizaron tres medidas consecutivas por Voltametría de redissolución anódica por Onda Cuadrada (SWASV, por sus siglas en inglés) [10]. La exactitud del método se evaluó mediante la cuantificación de As en el material certificado, QC-1132 SIGMA ALDRICH, sometido al procedimiento previamente descrito. Para la cuantificación de As(V), las muestras se trataron con L-cisteína al 10% (p/v) en HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, a 80°C por 30 minutos, a fin de reducir por vía química el As (V) presente en las muestras a As (III) [11]. En cada alícuota se realizaron tres medidas consecutivas por SWASV. La concentración de As (V) se determinó mediante la diferencia entre la concentración total de As (III) determinada después del tratamiento de reducción con L-cisteína y la concentración de As (III) antes del tratamiento de reducción.

Resultados y Discusión

Voltamperometría cíclica del electrodo de Au en solución de HCl

La limpieza de la superficie del electrodo de Au y la determinación de la ventana de potencial de trabajo, se realizó por Voltamperometría Cíclica. Para que una superficie electródica de Au pueda considerarse limpia, debe obtenerse la huella voltamperométrica característica del electrodo de oro en una solución electrolítica ácida [12]. Para este experimento se aplicó un barrido cíclico de potencial; desde un potencial inicial (-0,50 V) hasta un potencial final (+1,75 V). En la figura 1a, se muestra el voltamperograma cíclico correspondiente a la respuesta del electrodo de Au en una solución de HCl 0,20 mol L⁻¹. La primera información obtenida del voltamperograma, es que éste coincide con el voltamperograma característico de electrodos de oro en soluciones ácidas, una onda amplia de oxidación entre 1,00 V y 1,50 V y un pico agudo de reducción a 0,91 V (la primera asociada a la formación de Au_2O_3 con varios grados de hidratación y la segunda a la reducción de estos óxidos); lo que indica que con el procedimiento de limpieza aplicado a la superficie del Au se logró una limpieza óptima para el trabajo electroquímico; y la segunda información sugiere que el electrodo de Au posee una ventana de potencial de trabajo entre +0,35 V y -0,30 V en la cual, utilizando HCl como electrolito soporte, no se evidencia señales de reacciones faradaicas colaterales o secundarias que puedan interferir con el proceso en estudio, por lo que sobre el electrodo de Au puede lograrse inicialmente la preconcentración del As dentro de esos potenciales catódicos, para su posterior redisolución de dicha superficie a potenciales anódicos. Para verificar esta última aseveración, en la figura 1b, se muestra un voltamperograma cíclico de una solución del electrolito soporte en presencia de As(III), donde se evidencia que el arsénico puede ser preconcentrado sobre la superficie del Au a un potencial catódico de aproximadamente -0,20 V, y redissuelto de dicha superficie a un potencial de oxidación cercano a 0,20 V.

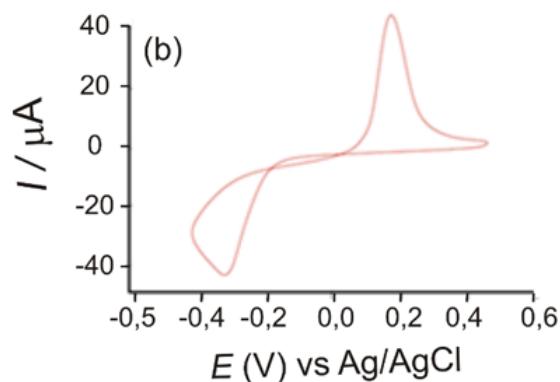
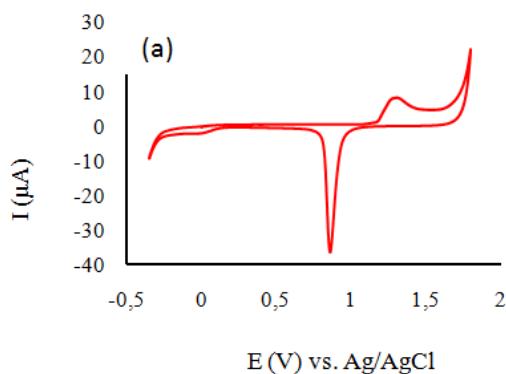


Figura 1. a) Verificación de la limpieza del electrodo de Au mediante Voltamperometría Cíclica en HCl 0,20 mol L⁻¹. Inicio del barrido en sentido anódico. b) Voltamperograma de una solución de As(III) 10 µg L⁻¹ en HCl 0,20 mol L⁻¹ + sulfato de hidracina 0,08 mol L⁻¹. Inicio del barrido en sentido catódico. Velocidad de barrido 0,10 V s⁻¹; intervalo de muestreo 0,001 V; tiempo de acondicionamiento 2 s.

Optimización de parámetros experimentales por voltamperometría de redisolución anódica

Mediante ASV se realizó la electroreducción del As(III) sobre una superficie electródica (proceso de preconcentración) y su posterior oxidación de la superficie electródica mediante un barrido de potencial de oxidación aplicando una señal de excitación por SWV (proceso de redisolución). En el barrido de potencial por SWV, se aplicó un potencial inicial de -0,40 V y uno final de +0,45 V; al inicio de cada ciclo se aplicó un diferencial de potencial constante (ΔE_p) durante un tiempo de 50 mV (ancho de pulso) [13]. Para la implementación de la metodología analítica se optimizaron los siguientes parámetros: potencial de preconcentración, tiempo de preconcentración, amplitud del pulso de onda cuadrada y frecuencia de imposición del potencial de onda cuadrada. Para la selección de estos parámetros, se trabajó con solución de 10 µg L⁻¹ de As(III) en 0,08 mol L⁻¹ de sulfato de hidracina y 0,20 mol L⁻¹ de HCl.

Elegir el potencial de preconcentración más adecuado, asegura que todo el arsénico presente en la muestra se preconcentre sobre la superficie del electrodo de oro, mediante el proceso de reducción del ion As(III) y/o As(V) a As(0): $\text{As}^{3+} 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As}^0$. El potencial de preconcentración se varió desde -0,10 V a -0,40 V vs. Ag/AgCl, y se seleccionó el potencial que generó la mayor altura de pico de redisolución del As(0) preconcentrado en un barrido voltamperométrico por onda cuadrada. La

figura 2a, muestra que la mayor altura de pico se obtuvo a un potencial de preconcentración de -0,30 V. Nótese que a -0,40 V la altura de pico disminuye significativamente, lo cual se asocia a la formación de burbujas de hidrógeno (electrolisis del agua) generadas sobre la superficie del electrodo, a potenciales muy negativos para este sistema. Para seleccionar el tiempo de preconcentración, se aplicó un potencial de preconcentración de -0,30 V vs. Ag/AgCl y se varió el tiempo de 30 a 180 segundos. En la figura 2b, se muestra que a 180 segundos de preconcentración se genera una señal mayor de corriente para la redisolución de As(0).

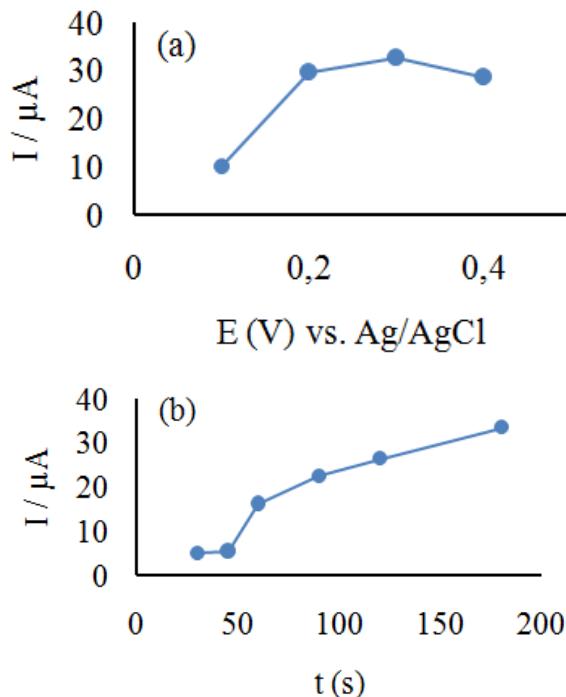


Figura 2. a) Corriente de pico vs. Potencial (V) de preconcentración. **b)** Corriente de pico vs. Tiempo de preconcentración (s). Potencial de preconcentración -0,30 V. Concentración de As(III) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Redisolución por SWV: $E_i = -0,40$ V; $E_f = +0,40$ V; Amplitud = 75 mV, Ancho = 50 ms; Frecuencia = 600 Hz.

Para seleccionar la amplitud de la onda cuadrada, se varió la amplitud de 0,005 a 0,100 V vs. Ag/AgCl. La figura 3a, muestra que la amplitud de onda más adecuada es de 0,075 V, ya que a este valor es mayor la señal de corriente y se define mejor el Voltamperograma.

De acuerdo a reportes en la literatura [14], se recomienda que la relación corriente: área de pico se encuentre alrededor de 9 para obtener una señal simétrica, por lo que se realizaron medidas a diferentes frecuencias (Figura 3b), utilizando una solución de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) en 0,08 mol L^{-1} de hidracina y 0,20 mol L^{-1}

de HCl, manteniendo el resto de variables constantes. Se encontró que, a 600 Hz la relación corriente: área de pico generó la mejor simetría en el pico.

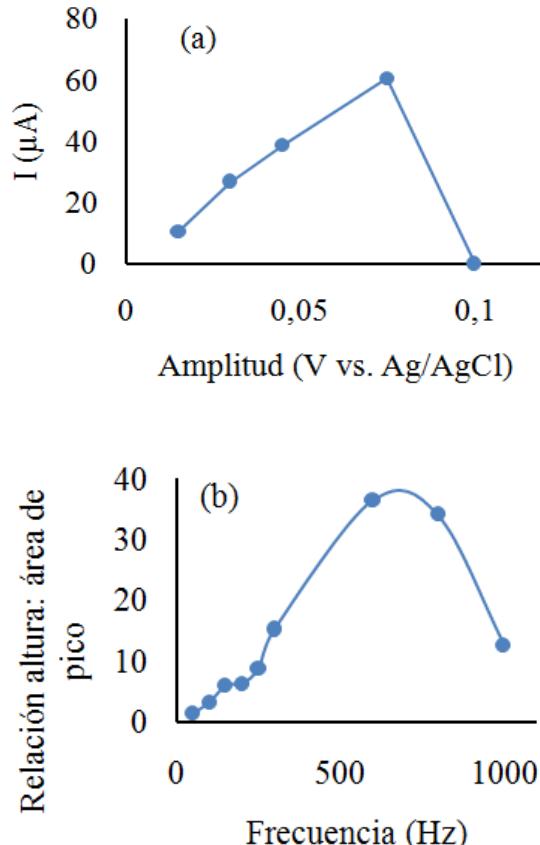


Figura 3. a) Corriente de pico vs. Amplitud del pulso. **b)** Relación entre la altura: área de pico vs. Frecuencia de imposición de potencial de onda cuadrada. Concentración de As(III) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Potencial de preconcentración -0,30 V, Tiempo de preconcentración 180 s. Redisolución por SWV: $E_i = -0,40$ V; $E_f = +0,40$ V; Ancho = 50 ms.

Efecto de la concentración del electrolito soporte

Para seleccionar las mejores condiciones en electrolito soporte, se varió la concentración tanto del ácido clorhídrico como la de hidracina. Se utilizó HCl como electrolito soporte, basado en el hecho de que los iones cloruro actúan como puente iónico entre la superficie del electrodo y los iones de arsénico, lo cual facilita la reducción de este analito sobre dicha superficie [15]. Para maximizar la sensibilidad, se varió la concentración de ácido clorhídrico desde 0,01 mol L^{-1} a 0,35 mol L^{-1} , manteniendo constante la concentración de hidracina a 0,08 mol L^{-1} . En la figura 4a, se muestra que la concentración óptima de HCl fue 0,20 mol L^{-1} . A concentraciones mayores que 0,20 mol L^{-1} la señal de corriente disminuye; lo que se ha asociado a la reacción de reducción de iones hidrógeno que promueve la

disminución de la señal de corriente debido a la ocupación de sitios activos sobre la superficie electródica, que debieran ocuparse en la reacción de reducción del As(III). Por otro lado, en un medio con altas concentraciones de Cl⁻, el As(III) puede ser oxidado a As(V), reacción que puede hacer la medida de arsénico poco reproducible. La hidracina puede actuar como agente antioxidante, favoreciendo la reproducibilidad en la medida. Además, al tratarse de muestra reales la hidracina puede reaccionar con iones interferentes que tengan la capacidad de reaccionar con el As(III), desfavoreciendo de esta manera la eficaz cuantificación del analito. La concentración de hidracina se varió desde 0,03 mol L⁻¹ hasta 0,12 mol L⁻¹, manteniendo constante la concentración del HCl en 0,20 mol L⁻¹. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4b, los cuales evidencian que la concentración de hidracina donde se genera mayor señal de corriente asignada a la redisolución del As fue 0,08 mol L⁻¹, lo que indica que a esta concentración de hidracina está favorecido el proceso de transferencia de electrones del As(III).

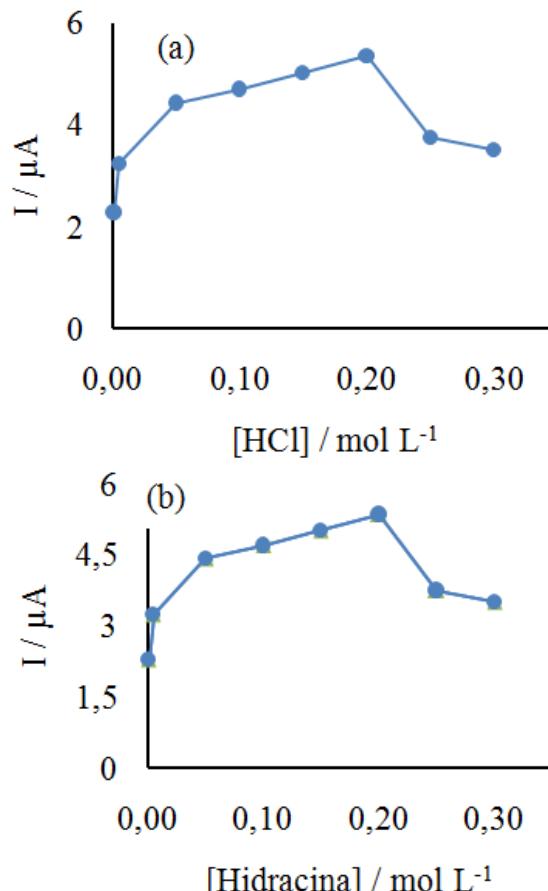


Figura 4. a) Corriente de redisolución de As vs. Concentración de ácido clorhídrico, concentración constante de hidracina = 0,08 mol L⁻¹. b) Corriente de redisolución de As vs. concentración de hidracina, concentración de HCl = 0,20 mol L⁻¹.

Concentración de As (III) 10 µg L⁻¹. Potencial de preconcentración -0,30 V y tiempo de preconcentración 180 s. Redisolución por SWV: E_i = -0,40 V; E_f = 0,40 V; Amplitud = 75 mV, Ancho= 50 mV; Frecuencia = 600 Hz.

Validación de la metodología analítica para especiar y cuantificar As(III) y As(V)

La figura 5a, muestra las curvas de calibración sobre el electrodo de Au para el ion As(III), obtenidas a partir de los voltamogramas mostrados en la Figura 5b. Cada punto del gráfico corresponde al valor promedio obtenido a partir de seis medidas independientes. Las curvas obtenidas fueron lineales en dos órdenes de magnitud; en la figura sólo se muestra el rango lineal inferior. El límite de cuantificación (LC), calculado mediante la ecuación LC = 10S / m, fue de 7,07 µg L⁻¹ y el límite de detección (LD) calculado mediante la ecuación $LD = \bar{X} + 3 \times \sigma$, donde s es la deviación estándar y \bar{X} el promedio de la concentración determinada, fue de 3,64 µg L⁻¹, valores extraordinariamente menores comparados con técnicas ya establecidas en la literatura, tabla 1.

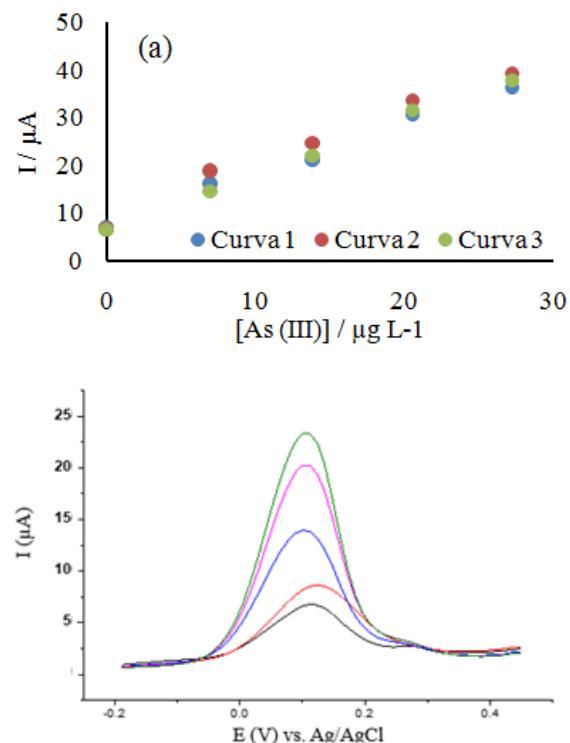


Figura 5. a) Curvas de calibración para el As(III), b) Voltamogramas por Onda Cuadrada a diferentes concentraciones de As(III).

Tabla 1. Comparación de límites de detección para distintos métodos instrumentales en la determinación de arsénico, con el valor obtenido en este trabajo.

Método	Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Bibliografía
SWASV sobre electrodo de Au	3,64	Este trabajo
Gutzzeit	500	[16]
Dietilditiocarbamato de plat ^a	5000	[7, 17]
Azul de molibdeno	1000 - 15000	[18]
Generación de Hidruros AAS	100	[7]
Generación de hidruros -ICP - OES	6,20	[19]

La selectividad del método utilizado en esta investigación se determinó a través de la adición a la solución de iones interferentes que tienen potenciales de redisolución cercanos al del arsénico, por lo cual son prominentes interferentes en la determinación de este analito [20]: selenio (Se), antimonio (Sb) y cobre (Cu). El efecto se siguió en la señal de redisolución del As(III) por SWV en presencia del interferente, en solución de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) + 0,08 mol L⁻¹ de hidracina y 0,20 mol L⁻¹ de HCl. En la figura 6, se muestra que la señal de As(III) disminuye en presencia de los iones mencionados. El mayor interferente fue el Sb, seguido por Se y luego Cu. Para los dos últimos la señal solo disminuye en 30%, lo cual puede ser considerado aceptable para medir As en presencia de estos interferentes (**Se, Sb y Cu**). Nótese que los interferentes se encuentran en concentraciones mucho más altas que la del As (III), lo cual permite sugerir que el electrodo es capaz de soportar desactivación superficial en presencia de altas concentraciones de estos iones.

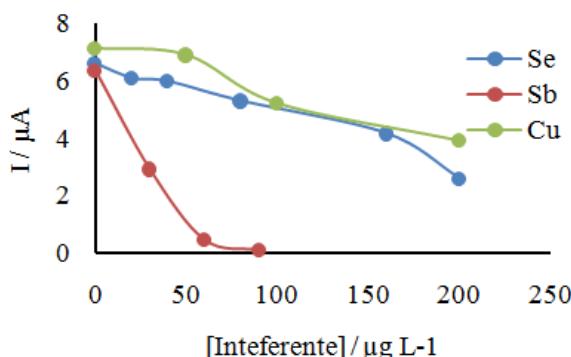


Figura 6. Efectos de interferentes en la señal de redisolución del As. Concentración de As(III) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Precisión

Se analizaron tres concentraciones diferentes de As(III), ubicadas dentro del intervalo lineal, en cinco series independientes el mismo día (precisión intra-día) y cinco días consecutivos (precisión inter-día), a partir de tres mediciones de cada serie. Las Tablas 2 y 3, muestran ejemplos de los datos obtenidos. Examinando las varianzas experimentales, s , mediante el test de Cochran, se confirma que las mismas son homogéneas, $G_{\text{exp}} = 0,47$ y $G_{\text{tab}} = 0,68$ (tabla 2). Una vez comprobado que los valores obtenidos en la cuantificación de arsénico se ajustan a una distribución normal y que la dispersión de los datos es homogénea, la prueba de Fisher indicó que no existe diferencia significativa en las medidas obtenidas cada día; Hipótesis aceptada cuando el $F_{\text{cal}} (0,531) < F_{\text{tab}} (3,056)$. Para una estimación de la precisión inter-día, los valores bajos de las desviaciones estándar (DS) y relativa (DSR) reportados en la tabla 3, indican que el método desarrollado tiene alta precisión.

Exactitud

La exactitud del método se evaluó determinando el As total en un material de referencia certificado (QC 1132 SIGMA - ALDRICH), previo tratamiento con L-cisteína como agente reductor, el cual reporta concentración certificada de $553 \pm 8,15 \mu\text{g L}^{-1}$ de As total. El resultado promedio, después de realizar seis réplicas de la medida fue $601,87 \text{ mg L}^{-1}$. El análisis estadístico utilizando la prueba t-Student demostró que no existe diferencia significativa entre la concentración certificada y la encontrada en el límite de confianza del 95%, definido como $\mu = \bar{x} \pm (S / N^{1/2})$. De acuerdo al cálculo del "Sesgo" y la "Recuperabilidad aparente", el método cumple con el porcentaje de variación aceptada según el certificado correspondiente, entre el 97 al 113%.

Tabla 2. Precisión intra-día. Resultados obtenidos sobre un solo electrodo para cada serie de medidas. $[{\text{Ion}}] = 15 \mu\text{g L}^{-1}$, $n = 3$

Día 1 / μA	Día 2 / μA	Día 3 / μA	Día 4 / μA	Día 5 / μA	G_{exp}	G_{tab}
15, 15, 15, 16, 16, 16, 17, 17, 17, 16, 16, 16, 16, 16,						
30 88 22 79 03 80 04 47 47 79 35 60 30 08 25					0,47	0,68

Tabla 3. Precisión inter-día. Resultados obtenidos sobre un electrodo nuevo por día. $[{\text{Ion}}] = 10 \mu\text{g L}^{-1}$, $n = 3$

As(III)	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	DS	RDS
	16,05	16,22	15,88	16,45	16,52	0,10	0,47

Cuantificación de arsénico en muestras de agua reales

Ecuador se encuentra situado en zona volcánica, razón por la cual se ha encontrado que la mayor parte del agua presente en el país tiene contenido de arsénico. Las aguas geotérmicas de las provincias del Carchi, Imbabura, Pichincha, Cotopaxi y Tungurahua, muestran niveles de $113 \mu\text{g L}^{-1}$ a $844 \mu\text{g L}^{-1}$ [21]. En el 2004 la Empresa Metropolitana de Alcantarillado y Agua Potable de Quito (EMAAP-Q), realizó un estudio de la presencia de arsénico, ya que se presumía una grave contaminación en los sectores de Tumbaco y Guayllabamba. Los resultados de este estudio mostraron que el 30% de las muestras analizadas contenían valores de arsénico sobre el nivel máximo permitido por la normativa ecuatoriana [22]. En el presente trabajo se realizaron tomas de muestras

informales de agua potable proveniente de la zona de Tumbaco. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4, donde se muestra valores por debajo del límite máximo permisible establecido por la norma INEN 1108-2011 para aguas potabilizadas ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As). De acuerdo al método desarrollado en este reporte, el contenido de As(V) en las muestras fue despreciable. El método además fue aplicado para determinación de As en muestras de agua residuales provenientes de florícolas ubicada en Guayabamba, Pichincha, tabla 5. Los resultados obtenidos muestran valores de $8,41 \mu\text{g L}^{-1}$ para el As(III) y $19,87 \mu\text{g L}^{-1}$ para el arsénico total, lo que corresponde por diferencia de los dos valores la cantidad de As(V) $11,46 \mu\text{g L}^{-1}$. Valores que están muy por encima por el permitido por la norma antes mencionada.

Tabla 4. Análisis de As (III) en muestras de agua potable proveniente de la zona de Tumbaco, norte de Quito-Ecuador

	Alicuota (mL)	V (mL) adicional	$[\text{As}]/\mu\text{g L}^{-1}$	$I_p/\mu\text{A}$	a	b	r^2	$[\text{As}]/\mu\text{g L}^{-1}$
As(total)	10	0	0	0,8907	$1,157x$ 10^{-7}	$7,656x$ 10^{-7}	0,991	0,15
	10	0,07	7,0	4,614				
	10	0,14	13,8	9,987				
	10	0,21	20,6	16,61				
As (III)	10	0	0,0	0,0908	$6,667x$ 10^{-6}	$3,6091$ $x10^{-6}$	0,994	1,85
	10	0,07	7,0	15,12				
	10	0,14	13,8	38,5				
	10	0,21	20,6	64,05				
	10	0,35	33,8	120,1				

Tabla 5. Análisis de As (III) y As(V) en muestras de agua residual provenientes de florícolas

	Alicuo ta (mL)	V(L) adicio-nado	[As]/μ g L ⁻¹	Ip /μA				
					a	b	r ²	[As]/μ g L ⁻¹
As (III)	10	0	0,00	25,95	2,3813 x10 ⁻⁰⁵	2,833 x10 ⁻⁰⁶	0,996	8,41
	10	0,1	9,90	50,17				
	10	0,2	19,61	76,23				
	10	0,3	29,13	109				
As (total)	10	0	0,00	25,95	2,347 x10 ⁻⁰⁵	1,181 x10 ⁻⁰⁶	0,995	19,87
	10	0,25	24,39	50,17				
	10	0,5	47,62	76,23				
	10	0,75	69,77	109				

Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran la eficiencia del electrodo de oro mediante ASV-SWASV, para la cuantificación y especiación de As(III) y As(V) en muestras de agua. La reproducibilidad, sensibilidad y exactitud del método fueron estadísticamente aceptables, siempre que se utilicen los parámetros instrumentales y el electrolito soporte sugeridos en este trabajo. El método funciona en condiciones instrumentales de fácil operatividad, haciendo esta característica que sea fácilmente portable o instalado en laboratorios móviles para determinaciones rápidas de los iones aquí reportados. En vista de los resultados obtenidos en presencia de los principales interferentes en la determinación de As por técnicas electroanalíticas, se recomienda profundizar el estudio utilizando muestras de matrices más complejas, ya que el electrodo seleccionado como superficie electródica, mostro evidencias de resistencia al efecto matriz que puede afectar los análisis.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero al Proyecto Prometeo de la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación de la República del Ecuador.

Referencias Bibliográficas

- [1] Henke K.. Arsenic: Environmental chemistry, health threats and waste treatment, Editorial Wily, USA, 2009.

- [2] Litter M. y Bundschuh J.: Situación del arsénico en la región ibérica e iberoamericana. Posibles acciones articuladas e integradas para el abatimiento del arsénico en zonas aisladas, Editorial Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Buenos Aires, 2010.
- [3] Polo Puente M. P: Análisis de la Concentración de Arsénico en Tres Alimentos Papas (*Solanum tuberosum*), Zanahoria (*Daucus carota*) y Leche Cruda Producidas en las Zonas Afectadas por el Volcán Tungurahua (Mocha-Quero), Tesis Bioquímico Farmacéutico, Ecuador, 2010.
- [4] Tupiti W, Chandra Sh., Prasad S.: Sensitive inorganic arsenic speciation on a voltammetric platform in environmental water samples. Microchemical Journal Vol. 139, No.3 (2018) 301-305.
- [5] Rubinos D. A., Devesa-Rey R., Díaz-Fierros F. y Barral, M. T.: Potencial movilización de arsénico en los materiales geológicos y residuos mineros de Corcoesto: Una revisión crítica, Santiago de Compostela, 2013.
- [6] Galindo G., Fernandez Turiel J., Parada M. Á.y Gimeno D.: Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento, Ecuador, 2005.
- [7] Ramírez Mestanza A.D .: Determinación de la concentración de arsénico en grano de *Oryza Sativa Pilado* procedente de los Distritos de Pacasmayo, Enero-Junio 2017, Tesis de Licenciatura en Nutrición, Universidad César Vallejo, Trujillo, Perú, 2017. <http://repositorio.ucv.edu.pe/handle/UCV/11392>.

- [8] Zárate E. y Mendoza J.: Implementación del Método Voltámetro de Redisolución Anódica con Electrodo de Oro para la Determinación de Mercurio en Agua Potable Universidad de Santamder, Colombia, 2009.
- [9] De Bievre P. :Métodos analíticos adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados, Teddington Ltd, 1998.
- [10] Bard A. J. and Faulkner L. R.: *Electrochemical methods : Fundamentals and Applications*, New York, 2000.
- [11] Caiminagua A., Fernández L., Romero H., Lapo B., Alvarado J.: "Electrochemical generation of arsenic volatile species using a gold/mercury amalgam cathode. Determination of arsenic by atomic absorption spectrometry". *Analytical Chemistry Research* Vol.3, No.1 (2015) 83-88.
- [12] Salinas Torres D., Huerta F., Montilla F., Morallón E.: Study on electroactive andelectrocatalytic surfaces of single walled carbon nanotube-modified electrodes. *Electrochimica Acta*, Vol. 56, No. 5 (2011) 2464–2470.
- [13] Bard A.J., Faulkner L. R. and Leddy J.: *Electrochemical methods: fundamentals and applications* , New York, 1980.
- [14] Paluch J., Mesquita R. B.R., Cerda V., Kozak J., Wieczorek M., Rangel A.O.S.S.: Sequential injection system with in-line solid phase extraction and soil mini-column for determination of zinc and copper in soil leachates. *Talanta* Vol. 185, No. 3 (2018) 316-323.
- [15] Arnold J. P., Johnson R. M.: "Polarography of arsenic". *Talanta* Vol. 16, No.8 (1969)1191-1207.
- [16] Dante M. L. y José A.: Determinación de arsénico en aguas: diferentes técnicas y metodologías. Área de química analítica. Facultad de química bioquímica y, Ecuador, 2005.
- [17] INEN, Determinación de arsenico. Metodo del dietil ditiocarbamato de plata in i. e. d. normalización, Ecuador, 2012.
- [18] Ramírez González S., Jiménez Prieto Y., Esperanza Pérez G., Ribalta Quesada J. A., Rodríguez Rivero,R. A.: Determinación de arsénico por el método del azul de Molibdeno en muestras de aguas provenientes de una planta de procesamiento de minerales auríferos. *Revista Cubana de Química* Vol. 29, No. 1 (2017) 3-12.
- [19] Lagos Orovilla Mario Robertho (2009). "Uso del nebulizador ultrasónico con el espectrómetro de emisión óptica por plasma inducido (ICP OES) para mejorar los límites de detección en la cuantificación de metales en muestras de aguas y aguas residuales". Recuperado de <http://200.62.146.130/handle/cybertesis/4867>. (Accedido el 20/02/2018).
- [20] Ferreira, M. A.: Capítulo 10, Técnicas electroquímicas para la determinación y especiación de arsénico en aguas, Ecuador, 2009. <https://paginas.fe.up.pt/~cigar/html/documents/CapMonografia2.pdf>.
- [21] Castelo Granizo M. A.: Determinación de Arsénico y Mercurio en agua de consumo del cantón Rumiñahui por Espectrofotometría de Absorción Atómica. PUCE., Ecuador, 2015.
- [22] López G. E. L.: Auditoría ambiental a la calidad del agua de consumo humano de las poblaciones de Guayllabamba y Tumbaco, Ecuador, (2007).



UNIVERSIDAD
DEL ZULIA

REVISTA TECNICA

DE LA FACULTAD DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD DEL ZULIA

Vol. 42. N°1, Enero - Abril 2019, pp. 02 - 45

Esta revista fue editada en formato digital y publicada en Diciembre de 2018, por el Fondo Editorial Serbiluz, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela

www.luz.edu.ve
www.serbi.luz.edu.ve
produccioncientifica.luz.edu.ve