

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA**

**UNAN-León**



**FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**“ESTUDIO PRELIMAR DE UN MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO  
PARA LA DETERMINACIÓN DE PLOMO EN AGUA POTABLE”**

**TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTADA POR:** Br. BYRON RENTERIA  
Br. FRIEDERY ZEPEDA

**CATEDRÁTICO GUÍA:** Lic. MANUEL VANEGAS CARVAJAL.  
Dr. LEONARDO MENDOZA BLANCO.

**LEÓN, NICARAGUA, MAYO DEL AÑO 2008**



## INDICE

<b>I. RESUMEN, 1</b>	
<b>II. INTRODUCCIÓN, 3</b>	
<b>III. OBJETIVOS, 5</b>	
III.1. Objetivo General, 5	
III.2. Objetivos Específicos, 5	
<b>IV. MARCO TEÓRICO, 6</b>	
IV.1. Generalidades del plomo, 6	
IV.2. Algunas aplicaciones del plomo, 7	
IV.3. Efectos del plomo sobre la salud, 8	
IV.4. Distribución y almacenamiento del plomo en el organismo, 10	
IV.5. Vías de eliminación del plomo absorbido, 11	
IV.6. Comportamiento del plomo en el medio ambiente, 12	
IV.6.1. Comportamiento del plomo en el Agua, 12	
IV.6.2. Comportamiento del plomo en el Aire, 12	
IV.6.3. Comportamiento del plomo en el Suelo, 13	
IV.6.4. Comportamiento del plomo en la Cadena alimentaria, 13	
IV.6.5. Efectos ambientales del Plomo, 14	
IV.7. Contaminación del agua potable por plomo, 15	
IV.8. Técnica electroquímica utilizada en los análisis de plomo, 16	
IV.8.1. Voltamperometría de redisolución anódica, 16	
IV.8.2. Principio de la ASV, 17	
IV.8.3. Descripción del análisis por redisolución, 19	
IV.8.3.1. Preconcentración (electrodeposición), 19	
IV.8.3.2. Redisolución, 19	
IV.8.3.3. Electroodos usados en la ASV- DP, 21	
IV.9. Validación de los métodos analítico, 22	
IV.9.1. Jerarquía de la metodología, 23	
IV.9.2. Proceso de validación, 24	
IV.9.3. Validación general, 25	
IV.9.4. Validación para uso específico, 27	
IV.9.5. Proceso general para la metodología, 27	
IV.9.6. El método de adición patrón, 29	
IV.9.6.1. Adición Patrón, 29	
IV.9.7. Criterios de eficiencia, 30	
IV.9.7.1. Precisión, 30	
IV.9.7.2. Exactitud o BIAS (sesgo), 30	
IV.9.7.3. Límite de detección, 30	
IV.9.7.4. Límite de cuantificación, 32	
IV.9.7.5. Linealidad, 32	
IV.9.7.6. Rango, 32	
IV.9.7.7. Selectividad, 32	
IV.9.7.8. Sensibilidad, 32	
<b>V. PARTE EXPERIMENTAL, 33</b>	
V.1. Equipo y Material, 33	
V.2. Reactivos, 34	
V.3. Flujograma del diseño metodológico, 35	
V.4. Procedimientos, 36	
V.4.1. Preparación de soluciones, 36	
V.4.2. Lavado de cristalería para uso de análisis de trazas, 37	
V.4.3. Lavado del Mercurio, 38	
V.4.4. Condiciones de trabajo del equipo Voltamperométrico, 39	
V.4.4.1. Condiciones experimentales del analizador polarográfico, 39	
V.4.4.2. Condiciones experimentales del electrodo de mercurio, 39	
V.4.4.3. Condiciones experimentales del Registrador SEFRAM, 39	
V.4.5. Caracterización electroquímica del sistema Pb <sup>2+</sup> /Pb(Hg), 40	
V.4.5.1. Lectura del blanco analítico, 40	
V.4.5.2. Lectura del estándar de plomo de concentración 6 y 12 ppb, 40	
V.4.6. Toma de muestras de aguas para la determinación de plomo, 41	
V.4.7. Repetibilidad del método, 41	
V.4.8. Estudio de la Linealidad del método, 42	
V.4.8.1. Curva de calibración normal, 42	
V.4.8.2. Curva de adición patrón, 42	
V.4.9. Cálculo del Límite de Detección y Límite de Cuantificación, 43	
V.4.9.1. Blanco analítico, 43	
V.4.10. Efecto de matriz, 43	
V.4.11. Estudio de la repetibilidad de la curva de calibración normal, 44	
V.4.12. Efecto de las condiciones de preservación sobre la respuesta del analito en la muestra, 44	
V.4.12.1. Estudio sobre el blanco, 44	
V.4.12.2. Estudio sobre la muestra, 45	
V.4.12.3. Estudio sobre el estándar, 45	
V.4.13. Análisis de las muestras de aguas por adición patrón, 46	
<b>VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN, 47</b>	
VI.1. Caracterización electroquímica del sistema Pb <sup>2+</sup> /Pb(Hg), 47	
VI.2. Estudio de la repetibilidad del método, 48	
VI.3. Linealidad del método, 50	
VI.4. Cálculo del Límite de Detección y del Límite de Cuantificación, 52	
VI.5. Efecto de matriz, 53	
VI.6. Estudio de la repetibilidad de la curva de calibración normal, 55	
VI.7. Estudio del efecto de las condiciones de preservación sobre la respuesta del analito en las muestras de agua, 57	
VI.7.1. Efecto sobre el blanco, 58	
VI.7.2. Efecto sobre la muestra, 59	
VI.7.3. Efecto sobre el estándar, 60	
VI.8. Análisis de muestras de agua potable por medio del método de adición patrón., 61	



**VII. CONCLUSIONES, 63**

**VIII. RECOMENDACIONES, 65**

**IX. BIBLIOGRAFÍA, 66**

**X. ANEXOS, 70**

X.1. Datos de la curva de calibración normal, linealidad del método, 70

X.2. Datos de la curva de adición patrón, Linealidad del método, 70

X.3. Datos para el cálculo del límite de detección y el límite de Cuantificación, 71

X.4. curvas de calibración normal, 72

X.5. curvas de Adición Patrón, 73

X.6. Datos del estudio del efecto de las condiciones de preservación sobre la respuesta del analito, 74

X.7. Resultados de los análisis realizados en muestras de agua potable de la ciudad de León y de El Viejo, 75

V.8. Mapa de la ubicación de la ciudad de León y el municipio de El Viejo, Nicaragua, 76

X.8. Fotografía del sistema polarográfico utilizado durante este trabajo, 76



## I. RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio preliminar de un método voltamperométrico (Voltamperometría de Redisolución Anódica modalidad Diferencial de Impulsos “ASV-DP”) dentro de los estudios realizados está el estudio de la repetibilidad, en este caso se efectuó la lectura de un estándar de plomo a una concentración de 30 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) durante cinco días consecutivos, para determinar si las lecturas eran repetibles se usaron las técnicas estadísticas como el test de Bartlett, el cual se usó para evaluar si existían diferencias significativas entre las varianzas de los promedios de los días (Buena precisión de los resultados), también se utilizó el ANOVA de un factor para determinar si existían diferencias entre los promedios de los cinco días, los resultados muestran que no existen diferencias significativas tanto entre las varianzas como en los promedios (buena exactitud ente resultados) de los cinco días consecutivos. También se estudió la linealidad del método de dos maneras, utilizando una curva de calibración normal y utilizando una curva de adición patrón, obteniéndose un valor del coeficiente de determinación de 0.9944 y 0.9970 respectivamente.

Seguidamente se estimó el límite de detección y el límite de cuantificación utilizando una curva de calibración normal usando concentraciones cercanas a la señal del blanco y calculando la desviación estándar del blanco para 27 lecturas.

Por otro lado se evaluó el efecto de matriz, para ello se elaboraron dos curvas, una de calibración normal y otra de adición patrón y se observó sus comportamientos al graficar las dos en el mismo plano, también esto se comprobó calculando el porcentaje de recuperación del método, para el cual se obtuvo un valor menor del 100 % lo cual indica que existe un efecto de matriz depresor de la señal.

Además se estudió la repetibilidad de las curvas de calibración normal durante cuatro días consecutivos, obteniéndose buena repetibilidad a lo largo de los cuatro días, esto se comprobó por medio de una carta de control para el intercepto y la pendiente.

También se evaluó la preservación de las muestras de agua, observando su comportamiento a diferentes temperaturas y a través del tiempo, esto también se realizó utilizando blancos, y estándares de plomo.



Finalmente se realizó la determinación de plomo en algunas muestras de aguas tomadas en el centro de la ciudad de León y otras procedentes de pozos de abastecimiento del municipio del viejo (Chinandega), en las cuales se encontró que el contenido de plomo estaba por debajo de la concentración máxima admisible según la Organización Mundial de la Salud (OMS) el cual es de 10 ppb<sup>[1]</sup>.



## II. INTRODUCCIÓN

El plomo es un elemento muy escaso, se calcula que representa aproximadamente el 0,00002% de la corteza terrestre, sin embargo las aguas procedentes de las industrias como la minera, la de recubrimientos metálicos, las fundidoras y otras más contaminan el agua con diversos metales. Como se sabe los cuerpos de aguas superficiales constituyen trampas de acumulación para los compuestos de plomo. Los compuestos insolubles se adsorben en los sedimentos o se adhieren a partículas en suspensión (especialmente a partículas de arcilla). Las sales de metales como el plomo, el zinc, el mercurio, la plata, el níquel, el cadmio y el arsénico son muy tóxicas para la flora y la fauna terrestre y acuática.<sup>[2][3]</sup>

El agua subterránea se ve afectada por los compuestos de plomo hidrosolubles, como por ejemplo el cloruro de plomo y el nitrato de plomo. Se sabe, sin embargo, que el agua potable que es conducida por tuberías de plomo contiene altas concentraciones de plomo. En las tuberías de plomo el agua rica en carbonatos forma depósitos de carbonato de plomo en las paredes interiores de los conductos<sup>[1][6]</sup>. Recientemente se ha descubierto que el plomo ingresa al cuerpo humano en grandes cantidades a través del consumo de agua potable (tuberías de plomo), por estas razones es muy importante desarrollar un método sencillo, rápido, barato y que a demás tenga buena sensibilidad y precisión para la determinación de plomo en muestras de agua ya sea en agua potable, aguas superficiales o aguas subterráneas. En Nicaragua se han realizado estudios para evaluar el grado de contaminación por Cromo, Arsénico, Mercurio y Plomo de las aguas superficiales y subterráneas, dichos estudios se han realizado en algunas zonas contaminadas de forma natural y otras contaminadas producto de la explotación minera,<sup>[3][4]</sup> además se han efectuado estudios acerca del efecto que produce la intoxicación por metales pesados en personas que consumen agua contaminada con dichos metales, estos estudios se realizaron en algunas regiones mineras de Nicaragua.<sup>[5]</sup>

El problema de la contaminación por metales pesados se encuentra muy difundido en Nicaragua, sobre todo en las zonas mineras, un ejemplo de esto es el problema que existe actualmente en la cuenca del río Artiguas (río Sucio) el cual está ubicado en la región central de Nicaragua, ésta es una de las cuencas ambientalmente más deteriorada en nuestro



país. En esta cuenca, las actividades humanas como la minería de oro, ganadería y la expansión de la frontera agrícola ponen una alta presión sobre el ambiente. Niveles elevados de metales pesados han sido encontrados en sedimentos, agua y suelos de la misma.<sup>[6]</sup>

En el presente trabajo se efectuó el estudio preliminar de un método voltamperométrico (Voltamperometría de Redisolución Anódica modalidad Diferencial de Impulsos) el cual hemos propuesto para la determinación de plomo en muestras de aguas tomando en cuenta que cumple con las características antes expuestas en comparación con otros métodos como: la técnica de absorción atómica de llama<sup>[7]</sup>, Absorción atómica con cámara de grafito<sup>[8]</sup>, Espectroscopia de emisión atómica con plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)<sup>[9]</sup>.



### **III. OBJETIVOS**

#### **III.1. Objetivo General**

- ◆ Llevar a cabo el estudio preliminar de un método voltamperométrico para la determinación de plomo en muestra de aguas.

#### **III.2. Objetivos Específicos**

- ◆ Evaluar la repetibilidad del método voltamperométrico.
- ◆ Evaluar la linealidad del método.
- ◆ Estimar el límite de detección y el límite de cuantificación
- ◆ Estudiar el efecto de matriz de las muestras de agua.
- ◆ Realizar un estudio de la repetibilidad de las curvas de calibración normal.
- ◆ Estudiar el efecto de las condiciones de preservación de las muestras de agua en la determinación de plomo; temperatura y tiempo de preservación.
- ◆ Aplicar el método voltamperométrico a la determinación de plomo en muestras de agua potable.





## IV. MARCO TEÓRICO

### IV.1. Generalidades del plomo

El plomo es un elemento químico, su número atómico es 82 y su masa atómica 207,19. tiene una densidad relativa, o gravedad específica, de 11,34 g/cm<sup>3</sup>, es de color azulado, y se empaña para adquirir un color gris mate. Es flexible, inelástico, se funde con facilidad a 327,4°C (621.3°F) y hierve a 1725°C (3164°F). Las valencias químicas normales son 2 y 4. Es relativamente resistente al ataque de los ácidos sulfúrico y clorhídrico. Pero se disuelve con lentitud en ácido nítrico.<sup>[10]</sup>

Industrialmente, sus compuestos más importantes son los óxidos de plomo y el tetraetilo de plomo. El plomo forma aleaciones con muchos metales y, en general, se emplea en esta forma en la mayor parte de sus aplicaciones. Todas las aleaciones formadas con estaño, cobre, arsénico, antimonio, bismuto, cadmio y sodio tienen importancia industrial.<sup>[10]</sup>

Los compuestos del plomo son tóxicos y han producido envenenamiento de trabajadores por su uso inadecuado y por una exposición excesiva a los mismos. Sin embargo, en la actualidad el envenenamiento por plomo es raro en virtud de la aplicación industrial de controles modernos, tanto de higiene como relacionados con la ingeniería. El mayor peligro proviene de la inhalación de vapor o de polvo. En el caso de los compuestos organoplúmbicos, la absorción a través de la piel puede llegar a ser significativa. Algunos de los síntomas de envenenamiento por plomo son dolores de cabeza, vértigo e insomnio. En los casos agudos, por lo común se presenta estupor, el cual progresa hasta el coma y termina en la muerte. El control médico de los empleados que se encuentren relacionados con el uso de plomo comprende pruebas clínicas de los niveles de este elemento en la sangre y en la orina. Con un control de este tipo y la aplicación apropiada de control de ingeniería, el envenenamiento industrial causado por el plomo puede evitarse por completo.<sup>[10]</sup>

El plomo rara vez se encuentra en su estado elemental, Sus minerales más importantes son la galena (PbS), la cerusita (PbCO<sub>3</sub>), la crocoísa (PbCrO<sub>4</sub>) y la piromorfita (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl).<sup>[11]</sup>



También se encuentra plomo en varios minerales de uranio y de torio, ya que proviene directamente de la desintegración radiactiva (decaimiento radiactivo).<sup>[10]</sup>

## IV.2. Algunas aplicaciones del plomo

El uso más amplio del plomo, como tal, se encuentra en la fabricación de baterías. Otras aplicaciones importantes son la fabricación de tetraetilplomo, forros para cables, elementos de construcción, pigmentos, soldadura suave y municiones.<sup>[10]</sup>

Se están desarrollando compuestos organoplúmbicos para aplicaciones como son la de catalizadores en la fabricación de espuma de poliuretano, tóxicos para las pinturas navales con el fin de inhibir la incrustación en los cascos, agentes biocidas contra las bacterias grampositivas, protección de la madera contra el ataque de los barrenillos y hongos marinos, preservadores para el algodón contra la descomposición y el moho, agentes molusquicidas, agentes antihelmínticos, agentes reductores del desgaste en los lubricantes e inhibidores de la corrosión para el acero.<sup>[10]</sup>

En virtud a su excelente resistencia a la corrosión, el plomo encuentra un amplio uso en la construcción, en particular en la industria química. Es resistente al ataque por parte de muchos ácidos, porque forma su propio revestimiento protector de óxido. Como consecuencia de esta característica ventajosa, el plomo se utiliza mucho en la fabricación y el manejo del ácido sulfúrico.

Durante mucho tiempo se ha empleado el plomo como pantalla protectora para aparatos de rayos X. En virtud de las aplicaciones cada vez más amplias de la energía atómica, se han vuelto cada vez más importantes las aplicaciones del plomo como blindaje contra la radiación.<sup>[10]</sup>

Su utilización como forro para cables de teléfono y de televisión sigue siendo una forma de empleo adecuada para el plomo. La ductilidad única del plomo lo hace particularmente apropiado para esta aplicación, porque puede estirarse para formar un forro continuo alrededor de los conductores internos.<sup>[10]</sup>

El uso del plomo en pigmentos ha sido muy importante, pero está decreciendo en volumen. El pigmento que se utiliza más, en que interviene este elemento, es el blanco de plomo  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ; otros pigmentos importantes son el sulfato básico de plomo y los cromatos de plomo.<sup>[10]</sup>



Se utilizan una gran variedad de compuestos de plomo, como los silicatos, los carbonatos y sales de ácidos orgánicos, como estabilizadores contra el calor y la luz para los plásticos de cloruro de polivinilo. Se usan silicatos de plomo para la fabricación de fritas de vidrio y de cerámica, las que resultan útiles para introducir plomo en los acabados del vidrio y de la cerámica.<sup>[10]</sup>

### **IV.3. Efectos del plomo sobre la salud**

El plomo es uno de los cuatro metales que tienen un mayor efecto nocivo sobre la salud humana. Este puede entrar en el cuerpo humano a través de la comida (65%), agua (20%) y aire (15%).

Las comidas como fruta, vegetales, carnes, granos, mariscos, refrescos y vino pueden contener cantidades significantes de Plomo. El humo de los cigarrillos también contiene pequeñas cantidades de plomo.

El Plomo puede entrar en el agua potable a través de la corrosión de las tuberías. Esto es más común que ocurra cuando el agua es ligeramente ácida. Este es el porqué de los sistemas de tratamiento de aguas públicas son ahora requeridos llevar a cabo un ajuste de pH en agua que sirve para el uso del agua potable.<sup>[10]</sup>

El plomo inhibe la actividad de varias enzimas del metabolismo hemoglobínico, lo que reduce el balance de oxígeno y el volumen respiratorio. También disminuye la actividad del ácido d-aminolevulínico-dehidratasa en los eritrocitos. Se producen efectos nocivos al absorber durante un tiempo prolongado incluso cantidades inferiores a 1 mg/día. Signos de intoxicación crónica son los depósitos de plomo en el borde de las encías, cólicos y espasmos. Apatía, irritabilidad, insomnio y - en algunos casos - perturbaciones del comportamiento en los niños, indican una afección del sistema nervioso. El plomo pasa por la placenta y se acumula en el feto.<sup>[11]</sup>

El Plomo puede causar varios efectos no deseados, como son:

- Perturbación de la biosíntesis de hemoglobina y anemia
- Incremento de la presión sanguínea
- Daño a los riñones



- Abortos y abortos sutiles
- Perturbación del sistema nervioso
- Daño al cerebro
- Disminución de la fertilidad del hombre a través del daño en el esperma
- Disminución de las habilidades de aprendizaje de los niños
- Perturbación en el comportamiento de los niños, como es agresión, comportamiento impulsivo e hipersensibilidad.

El Plomo puede entrar en el feto a través de la placenta de la madre. Debido a esto puede causar serios daños al sistema nervioso y al cerebro de los niños por nacer.<sup>[10]</sup>

Se estima que el límite superior del nivel de plomo en sangre con el que todavía no se ve afectada la salud, es de 35 mg Pb/100 ml de sangre para los adultos y de 30 mg Pb/100 ml para niños y mujeres embarazadas. La OMS aplica un valor límite de 100 mg Pb/100 ml de sangre, valor que en la mayoría de los países es considerablemente más bajo.<sup>[11]</sup>

Los compuestos inorgánicos del plomo son resorbidos en el tracto gastrointestinal. Los niños resorben el plomo más fácilmente que los adultos. Un 90% del plomo resorbido se liga a los eritrocitos y de este modo se distribuye por todo el cuerpo. Se deposita fundamentalmente en los huesos.<sup>[11]</sup>

Aproximadamente el 90% del plomo ingerido por boca vuelve a eliminarse, 75-80% por vía renal. Una pequeña parte se deposita en el pelo y en las uñas, se exuda con la transpiración o se acumula en la leche materna.<sup>[11]</sup>

#### IV.4. Distribución y almacenamiento del plomo en el organismo

Una vez que el plomo pasa a la sangre se establece un intercambio dinámico entre los diferentes tejidos a los que el plomo se dirige. Estudios científicos realizados<sup>[12]</sup> sugieren que un modelo de tres compartimentos permite explicar la distribución del plomo en el organismo humano (Fig. 1).

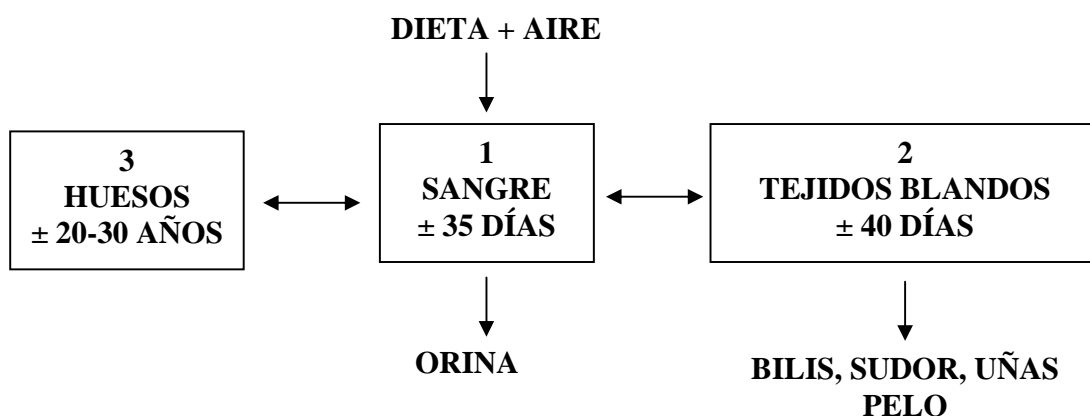


Figura No. 1. Distribución del plomo. Modelo de los tres compartimentos en el organismo humano. Puede verse la vida media del plomo en el organismo humano en cada uno de ellos.<sup>[12]</sup>

Tras la inhalación o ingestión del plomo absorbido pasa al torrente sanguíneo desde donde se distribuye a los diferentes compartimentos. El 95 % del plomo sanguíneo está unido a los eritrocitos. La vida media del plomo en el compartimento sanguíneo es de 35 días, pero pueden aparecer grandes variaciones individuales.

El segundo compartimento lo constituyen los tejidos blandos (tejido nervioso, riñón, hígado, etc.) la vida media del plomo en este caso es de 40 días. De entre todos los compartimentos el esqueleto es quien contiene la gran mayoría (80-90 %) del plomo almacenado en el organismo. La vida media del plomo en los huesos es de 20 a 30 años.<sup>[11]</sup>

Una parte del plomo depositado a nivel óseo se encuentra en forma inestable y por tanto fácilmente movilizable en determinadas condiciones (acidosis, descalcificación) y en



equilibrio con la sangre. El resto queda almacenado (tejido óseo compacto) y va aumentando progresivamente a medida que continua la exposición.

Tanto los tejidos blandos como la sangre constituyen las unidades de intercambio activo, mientras que el esqueleto constituye la unidad de almacenamiento o de intercambio lento.<sup>[13]</sup>

#### **IV.5. Vías de eliminación del plomo absorbido**

El plomo absorbido es eliminado principalmente a través de la orina, una pequeña parte es eliminada a través de las bilis en las heces. La porción de plomo que ha sido ingerida y no absorbida es eliminada por las heces. Otras vías de eliminación son la saliva, el sudor y la leche.

En el caso de baja exposición al plomo existe un equilibrio entre el aporte del tóxico y la eliminación. Pero una vez pasado cierto nivel, la eliminación del plomo no se corresponde con el grado de carga corporal del metal; se ha producido acumulación y comienza el riesgo de intoxicación. El nivel referido depende no solamente del grado de exposición al plomo, sino también de la edad y de la integridad de órganos importantes para su metabolismo y eliminación, como el hígado y el riñón.<sup>[13]</sup>



## **IV.6. Comportamiento del plomo en el medio ambiente**

### **IV.6.1. Comportamiento del plomo en el Agua**

Los cuerpos de agua superficiales constituyen medios de acumulación para los compuestos de plomo. Los compuestos insolubles se hunden y se adsorben en los sedimentos o se adhieren a partículas en suspensión (especialmente a partículas de arcilla). Las plantas acuáticas también acumulan plomo. La oxidación bioquímica de las sustancias orgánicas se ve inhibida por concentraciones de plomo superiores a 0,1 ml/l; a partir de los 0,2 ml/l de plomo; asimismo, se reduce la fauna. El umbral de la toxicidad para los peces es 0,3 mg/l de plomo (truchas y peces blancos)<sup>[11]</sup>

El agua subterránea se ve afectada por los compuestos de plomo hidrosolubles, como por ejemplo el cloruro de plomo y el nitrato de plomo. Se sabe, sin embargo, que el agua potable que es conducida por cañerías de plomo contiene altas concentraciones de plomo. El plomo no es químicamente afectado por agua con bajo contenido de oxígeno. En las cañerías de plomo el agua rica en carbonatos forma depósitos de carbonato de plomo en las paredes interiores de los conductos.<sup>[2][11]</sup>

### **IV.6.2. Comportamiento del plomo en el Aire**

Grandes cantidades de plomo se liberan a la atmósfera a través de procesos de combustión, distinguiéndose claramente la diferencia entre áreas urbanas y rurales. Los compuestos del plomo pueden ser transportados a grandes distancias según la velocidad del viento, su dirección, las precipitaciones y la humedad. Sin embargo, la mayor parte del plomo de la atmósfera se deposita directamente o es arrastrada por las precipitaciones. El plomo de los gases de escape de los vehículos se deposita en la inmediata proximidad de calles y carreteras.<sup>[11]</sup>



### IV.6.3. Comportamiento del plomo en el Suelo

La tasa de absorción depende de las propiedades de los suelos. Existe una gran afinidad con las sustancias húmicas. El valor pH juega un papel importante para la disponibilidad del plomo contenido en sus compuestos: cuanto más bajo el pH, en cuanto más alta es su desorción a la solución de suelo. Pero, puesto que el plomo es muy poco móvil (menos móvil que, por ejemplo, el cadmio) permanece en los horizontes superiores y no es asimilado en la misma medida que el cadmio por las plantas, por lo que los suelos resultan ser una importante trampa para los compuestos del plomo. Una contaminación adicional se produce cuando se distribuyen lodos de clarificación con contenido de plomo sobre las tierras de cultivo.<sup>[11]</sup>

Las aguas subterráneas solamente se ven amenazadas por índices de contaminación extremadamente altos.<sup>[11]</sup>

### IV.6.4. El plomo en la Cadena alimentaria

Debido a su distribución generalizada, se encuentran compuestos del plomo en todos los alimentos y forrajes. Los alimentos de origen vegetal contienen en general más plomo que los de origen animal. Esto ocurre porque las plantas están especialmente expuestas a las emisiones de polvo con contenido de plomo, el cual se adhiere a sus superficies y se consume junto con ellas. En los organismos superiores, las mayores concentraciones de plomo se hallan en los órganos internos (hígado y riñones). En los sistemas acuáticos, la concentración aumenta de la siguiente manera:

agua < presas de los peces < peces < sedimentos

La mayoría de los seres humanos asimilan plomo con la alimentación (unos 440-550 mg diarios) y con el agua potable (unos 20 mg por día). En los lugares donde se produce o se procesa plomo, se suma a esto la contaminación del aire. Aproximadamente 30-50% del plomo que se inhala queda retenido en los pulmones; el resto se incorpora al cuerpo y se deposita comúnmente en los huesos.<sup>[11]</sup>





#### **IV.6.5. Efectos ambientales del Plomo**

El Plomo se encuentra de forma natural en el ambiente, pero las mayores concentraciones que son encontradas en el ambiente son el resultado de las actividades humanas.

Debido a la aplicación del plomo en gasolinas un ciclo no natural del Plomo tiene lugar. En los motores de los autos el Plomo es quemado, eso genera sales de Plomo (cloruros, bromuros, óxidos).

Estas sales de Plomo entran en el ambiente a través de los tubos de escape de los autos. Las partículas grandes precipitarán en el suelo o la superficie de aguas, las pequeñas partículas viajarán largas distancias a través del aire y permanecerán en la atmósfera. Parte de este Plomo caerá de nuevo sobre la tierra cuando llueva. Este ciclo del Plomo causado por la producción humana está mucho más extendido que el ciclo natural del plomo. Este ha causado contaminación por Plomo haciéndolo en un tema mundial no sólo la gasolina con Plomo causa concentración de Plomo en el ambiente. Otras actividades humanas, como la combustión del petróleo, procesos industriales, combustión de residuos sólidos, también contribuyen.

El Plomo puede terminar en el agua y suelos a través de la corrosión de las tuberías de Plomo en los sistemas de transportes y a través de la corrosión de pinturas que contienen Plomo.

El Plomo se acumula en los cuerpos de los organismos acuáticos y organismos del suelo. Estos experimentarán efectos en su salud por envenenamiento por Plomo. Los efectos sobre la salud de los crustáceos pueden tener lugar incluso cuando sólo hay pequeñas concentraciones de Plomo presente.

Las funciones en el fitoplancton pueden ser perturbadas cuando interfiere con el Plomo. El fitoplancton es una fuente importante de producción de oxígeno en mares y muchos grandes animales marinos lo comen. Las funciones del suelo son perturbadas por la intervención del Plomo, especialmente cerca de las autopistas y tierras de cultivos, donde concentraciones extremas pueden estar presentes.<sup>[10]</sup>



#### **IV.7. Contaminación del agua potable por plomo**

Entre los principales contaminantes del agua pueden encontrarse en mayor o menor grado los metales pesados, como es el caso del plomo procedente de las cañerías antiguas. Afecta fundamentalmente a los niños, disminuyendo su crecimiento. En mayor o menor grado afecta también a los mayores, disminuyendo la capacidad reproductiva y atacando los riñones. En las casas con tuberías antiguas de plomo es conveniente dejar correr el agua unos minutos por las mañanas o cuando hace horas que no se ha utilizado para que los residuos de plomo que se han depositado en ella no sean bebidos. [14]



## IV.8. Técnica electroquímica utilizada en el análisis de plomo

### IV.8.1. Voltamperometría de redisolución anódica

La voltamperometría de redisolución anódica (ASV), es una de las técnicas más sensibles para el análisis de metales trazas, es de 10 a 100 veces más sensible que las técnicas de absorción atómica para algunos metales, lo que corresponden a límites de detección del orden de ng/L. La técnica no es destructiva y puede determinarse de 4 a 6 elementos a la vez. <sup>[15]</sup>

Las principales desventajas es que solo se pueden analizar metales que forman amalgamas con el mercurio, el tiempo de análisis puede ser grande con respecto a los métodos espectroscópicos, y se presentan ciertos inconvenientes cuando se requieren altas sensibilidades al requerir el uso de reactivos de calidad ultrapuro (calidad análisis de trazas), cuartos blancos, el uso de materiales y equipos de laboratorios adecuados y tratados para tal fin, así como de agua muy pura. <sup>[15]</sup>

La voltamperometría es una técnica electroquímica que esta basada en el comportamiento de la corriente y el potencial en una superficie de un electrodo que en la ASV es el electrodo de mercurio. El potencial del electrodo se varia de manera sistemática, esto es a una razón magnitud /tiempo para provocar una reducción u oxidación de la especie electroactiva. Se obtiene una señal de respuesta en forma de pico caracterizado por un valor de corriente de pico que es proporcional a la concentración de la especie en solución y un potencial de pico que es característico de cada especie en un medio electrolítico particular.

La voltamperometría está principalmente destinada para el análisis de trazas, pero puede utilizarse para hacer análisis de rutina a niveles de sub – ppm, no es recomendable el uso para muestras que exceden de 1 ppm. En la ASV, el electrodo de trabajo es el electrodo de gota de mercurio con la particularidad de que la gota está suspendida mientras dura el



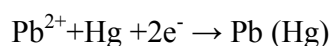
análisis, este cumple ciertas características: al brindar una superficie reproducible y una baja corriente residual. Los dos tipos de electrodos mas ampliamente usados son el electrodo de gota de mercurio suspendida (HMDE) y el electrodo de película de mercurio (TFME). La escogencia del tipo depende del rango de concentraciones requerido. El electrodo de HMDE se recomienda para analizar muestras desde 1µg/L a 10 mg/L y el TFME para muestras menores a 1 µg/L. Cuando las concentraciones de las especies electroactivas son muy pequeñas, la principal causa del bajo límite de detección es la presencia de corrientes faradáicas débiles con respecto a las corrientes capacitivas.<sup>[15]</sup>

#### IV.8.2. Principio

La voltamperometría de redisolución anódica consta de tres etapas:

1) Consiste en una electrodeposición de la especie electroactiva por medio de una oxidación o reducción, se realiza a un potencial  $E_d$  que debe ser elegido de tal manera que se obtenga una electrodeposición cuantitativa de la especie, el valor de  $E_d$  debe estar comprendido en la zona de potencial donde se alcanza la corriente limite de difusión. Para seleccionar este valor se debe hacer un estudio del dominio de electroactividad de la especie en el electrolito soporte por medio de la polarografía de corriente directa o la polarografía diferencial de pulso; a la vez se obtiene información sobre el valor del potencial de pico de la especie como criterio cualitativo. En esta etapa un parámetro fundamental es el tiempo de electrodeposición ( $T_d$ ). La selección de este debe tomar en cuenta la sensibilidad requerida de acuerdo con la concentración de la especie o los limites de detección que se requieren alcanzar y considerar también el tiempo de análisis por que a medida que se incrementa el  $T_d$  se aumenta la sensibilidad de la técnica pero el tiempo de análisis también se aumenta, por lo que implica un sacrificio entre la sensibilidad y el tiempo de análisis que será determinado con la concentración de la especie, se sugiere un tiempo de 180 s.

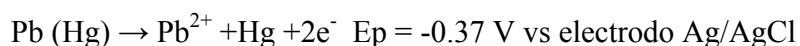
La reacción en el transcurso de esta etapa es la siguiente:





Después de la preelectrólisis se interrumpe la agitación de la solución, esta queda en reposo durante un tiempo relativamente corto (Segunda etapa).

- 2) La segunda etapa es la etapa de equilibrio o de reposo, en esta se restablece la homogeneidad de la solución y se evitan corrientes de convección que se originan después de un período de agitación durante la etapa de electrodeposición.
- 3) En la tercera etapa se realiza la redisolución que en nuestro caso es anódica, la especie previamente reducida en la primera etapa se oxida, al realizarse en el electrodo de mercurio un barrido de potencial desde un valor de potencial que corresponde al  $E_d$  a un potencial final que debe tener un valor de potencial donde la señal de respuesta se defina bien y se pueda obtener una muy buena línea de base para hacer las mediciones de corriente de pico.



En esta etapa el potencial que es aplicado al electrodo se hace variar a una velocidad (potencial/tiempo) que recorre una rampa de potencial, la selección de este parámetro es fundamental ya que influye sobre: el tiempo de análisis y la forma de los picos dado que dependiendo del comportamiento cinético de la especie en la superficie del electrodo la velocidad puede influir significativamente sobre la reversibilidad o irreversibilidad de la especie y esto puede hacer variar la forma del pico. Sobre la rampa de potencial se puede superponer impulsos u ondas (cuadradas) que dan origen a dos modalidades de la ASV como son la voltamperometría de redisolución anódica con diferencial de pulso (DPASV) y la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV). La instrumentación que tenemos permite realizar la DPASV y no la SWASV, en la DPASV se superponen impulsos, la magnitud de los impulsos  $\Delta E$  es un parámetro fundamental al influir sobre la sensibilidad y la resolución por que al aumentar la magnitud del impulso se obtienen corrientes de picos más grandes con lo que se incrementa la sensibilidad pero los picos son mas anchos. <sup>[15]</sup>



### **IV.8.3. Descripción del análisis por redisolución**

En el análisis de muestras muy diluidas, es a menudo necesario emplear alguna etapa de preconcentración previa al análisis real, mediante la cual se elimina la mayor parte del diluyente. Esto se puede efectuar mediante la deposición electrolítica de las trazas de metales, dentro de un gran volumen de solución, sobre un electrodo y a continuación o extracción.<sup>[15]</sup>

#### **IV.8.3.1. Preconcentración (electrodeposición).**

La manera más sencilla de concentrar los iones metálicos de una solución es emplear un potencial suficientemente catódico para ocasionar la reducción de todos los metales de interés. Se deja que la corriente fluya durante un periodo prolongado, con agitación, para asegurar que la deposición sea cuantitativamente completa. Esto constituye un procedimiento exhaustivo, descrito a veces como estequiométrico. Con frecuencia, la electrolisis exhaustiva no es factible e incluso cuando se pueda utilizar, se puede ahorrar mucho tiempo, mediante un procedimiento en el que se permite el flujo de la corriente de deposición durante un intervalo especificado de tiempo, mas bien que hasta que se complete la electrodeposición. Para concentraciones muy pequeñas, la ecuación de nernst pronostica potenciales mucho más negativos que  $E^{\circ}$ .

Con un pequeño electrodo de mercurio, como la gota suspendida, la concentración de un metal reducido en la amalgama puede ser mucho mayor que la concentración de ión correspondiente en la solución externa, con el resultado de que los coeficientes de las dos fases puedan ser bastantes diferentes.<sup>[15]</sup>

#### **IV.8.3.2. Redisolución**

El procedimiento a seguir en la reoxidación de los metales depositados deberá ajustarse a los diferentes requerimientos de los electrodos sólidos y de mercurio. La reoxidación de los metales presentes en una amalgama es relativamente sencilla. El proceso que generalmente se utiliza es el de la oxidación selectiva en la solución original, mediante la



voltamperometría de barrido inverso. Se barre el potencial en dirección positiva, empezando por el punto en que ocurrió la deposición.<sup>[15]</sup>

Se acostumbra realizar el barrido a una velocidad relativamente alta. La ecuación Randles-Seveik, pronostica una curva de corriente contra voltaje con una serie de máximos anódicos correspondientes a las especies sucesivamente oxidadas. El potencial máximo aparece en un punto mas positivo que  $E_{1/2}$  de 28.5 mV y la corriente máxima es:

$$I = 602n^{3/2} AD_{red}^{1/2} V^{1/2} C_{red}^* X_{red}$$

V = Velocidad de barrido.<sup>[14]</sup>

$dE/dt$ ,  $X_{rev}$  Función adimensional del potencial máximo.

$X_{rev}$  Toma el valor de 0.446.

La combinación de las constantes numéricas de la forma más específica de la ecuación aplicable a la corriente del máximo (a 25 °C)<sup>[15]</sup>:

$$I_{pk} = 269n^{3/2} AD_{red}^{1/2} V^{1/2} C_{red}^*$$

El significado de esta ecuación es, primero mostrar la proporción directa entre la altura del máximo,  $I_{pk}$  y la concentración de las especies electroactiva presentes en la amalgama. Se deberá tener en cuenta que la corriente de carga es directamente proporcional a V, mientras que la corriente máxima aumenta como raíz de V.

La rampa de voltaje en la dirección positiva en la etapa de redisolución puede ser modulada por pulsos, como en la polarografía. Mientras que en el método polarográfico correspondiente, los pulsos negativos del potencial, se superpone sobre la rampa en dirección negativa; en la redisolución, se la aplica el electrodo de trabajo una rampa en dirección positiva, modulada por pulsos positivos.<sup>[15]</sup>



#### IV.8.3.3. Electrodo usado en la ASV-DP

Una variedad de electrodos ha sido muy útil en el análisis por redisolución anódica. Debido a las restricciones en el uso de los electrodos sólidos, por ejemplo el platino. La gota pendiente de mercurio se utiliza mucho a pesar de las dificultades y los delicados instrumentos que se necesitan para formar y mantener las gotas de un modo reproducible. Dicho electrodo se puede fabricar in situ; mediante la introducción de unas cuantas gotas desde un capilar polarográfico convencional dentro de un pequeño recipiente. El mercurio se transfiere manualmente desde el recipiente hasta la punta de un alambre de platino forrado de una vaina de vidrio.<sup>[15]</sup>

Una segunda técnica requiere un depósito cerrado de mercurio conectado a un capilar de vidrio y provisto de un émbolo de movimiento micrométrico, para obligar a pasar una cantidad medida de mercurio a través del capilar. Este método facilita la sustitución de una gota idéntica por otra idéntica.

Otro tipo de electrodo consiste en una delgada capa de mercurio electrodepositada sobre un sustrato constituido por alguna forma de carbón. Se tiene como ejemplo el electrodo (WIG) grafito impregnado de cera.

Un tercer tipo de electrodo de carbón se fabrica con un pedazo pequeño del llamado carbón vidrioso, aplicado con una resina epóxida en el extremo de un tubo de vidrio y luego pulido. Estos electrodos de película delgada permiten un tiempo mas corto de electrodeposición debido a su mayor área pero como el volumen del mercurio es pequeño, hay una posibilidad real de llegar al límite de solubilidad de que esta en proceso de electrodeposición.<sup>[15]</sup>





## IV.9. Validación de los métodos analíticos

La validación de los métodos analíticos es un tema de considerable interés. Documentos tales como “Directrices ACS (Sociedad Química Americana) para la adquisición de datos y evaluación de la calidad de los datos“, recomendó el uso de métodos validados. La promulgación de regulaciones federales al medio ambiente requiere la inclusión de métodos de referencia validados.<sup>[16]</sup>

La validación del método es un requisito importante en la práctica del análisis químico. La validación del método es el “proceso de establecer las características de desempeño y limitaciones del método y la identificación de los aspectos influyentes que puedan cambiar estas características así como hasta que punto se puede cambiar”.

La validación de un método es un proceso basado en la confirmación del desempeño o de que el mismo es consistente con los requerimientos de su aplicación. El laboratorio de servicio y su personal tiene una clara responsabilidad, la confianza del cliente, proporcionado la respuesta correcta a la parte analítica del problema en otras palabras debe demostrarse que los resultados son adecuados para el propósito, para esto será suficiente que cualquier decisión que se tome basada en él sea confiable.

De manera que, el desempeño del método debe ser válido, y de igual manera, deberá estimarse la incertidumbre del resultado y analizar las muestras adecuadas.<sup>[16]</sup>



#### IV.9.1. Jerarquía de la metodología

La jerarquía de la metodología procede de lo general a lo específico, puede considerarse como sigue:

Técnica → Método → procedimiento → protocolo.

Una técnica es principio científico que se ha encontrado utilidad para proporcionar información composicional; la voltamperometría es un ejemplo.

Un método es una adaptación distinta de una técnica para un propósito de medición seleccionado.

Un procedimiento consiste en una guía escrita necesaria para utilizar el método.

Los métodos estándares desarrollados por la ASTM (Sociedad Americana para Ensayos y Materiales) y la AOAC (Asociación Oficial de Químicos Analíticos), en realidad son procedimientos estandarizados. Por tanto algún nivel de sofisticación es supuesto para el usuario de todo el procedimiento publicado; si es muy sofisticado, el usuario solo contemplara aquel mínimo detalle necesario o viceversa. Sin embargo se debe de notar que cualquier omisión en la descripción del paso crítico es una fuente potencial de variación o tendencia (desviación) aún en las manos de un analista muy experto y hábil. Debido a la flexibilidad intencionada o no intencionada proporcionada al analista, o debido a las diferencia en las interpretación que es justo decir que las menores /mayores diferencias de la aplicación se dan aún en los procedimientos definidos con mas precisión. Tales diferencias frecuentemente ocurren para la variabilidad de Inter.- laboratorio observada en muchas pruebas de laboratorio colaborativas.

Además en algún punto de desviación del procedimiento publicado resulta un nuevo método que puede necesitar su propia validación.

El termino protocolo es el nombre mas específico para un método. Un protocolo es un conjunto de guías definitivas que deben ser seguidas sin excepción si los resultados analíticos son aceptados para un propósito dado. Los protocolos pueden consistir de



procedimientos o métodos ya existentes o modificaciones de los mismos o ellos pueden ser desarrollados para propósitos específicos.

Una cantidad de métodos, procedimientos, y protocolos basados en el mismo principio de medición puede surgir para una determinación analítica dada. Usualmente ellos son diferentemente redactados y pueden contener sutilezas o mayores diferencias en los detalles técnicos.<sup>[17]</sup>

Tabla No 1. Jerarquía de la metodología.

	<b>Definición</b>	<b>Ejemplo.</b>
<b>Técnica.</b>	Principio científico útil para proporcionar información composiciones	Voltamperometría de Redisolución Anódica
<b>Método.</b>	Adaptación diferente de una técnica para un propósito de mediciones seleccionado.	Método Voltamperométrico para la medición de plomo en aguas.
<b>Procedimiento.</b>	Guía escrita necesaria para seleccionar el método.	Método de prueba estándar para la determinación de plomo en agua. (Método de Voltamperometría de Redisolución Anódica modalidad Diferencial de Impulsos).
<b>Protocolo.</b>	Conjunto de guías definitivas que deben ser seguidas sin excepción si los resultados son aceptados para un propósito dado.	Método de referencia de los métodos estándares de análisis de aguas potables y residuales. (3130 B. Determination of Lead, Cadmium, and Zinc)



### **IV.9.2. Proceso de validación**

El proceso de validación verifica que la metodología este basada sobre principios técnicos firmes y que han sido reducidos a la practica para propósito de medición practicas. Tanto la necesidad de validar la metodología como el procedimiento a seguir son materia de juicio profesional. La validación puede ser general o específica.<sup>[17]</sup>

### **IV.9.3. Validación general**

La validación de las técnicas de medición depende de la elucidación de los principios científicos sobre los cuales ellos están basados. Tales resultados de validación para la investigación de la comunidad científica y su solidez es evaluada por revisión. La mejor comprensión de los principios de medición puede extender su alcance y mejorar la calidad de su uso.

Los métodos surgen como resultado de una investigación aplicada, típicamente por individuos que frecuentemente involucran tanto el entendimiento comprensible de las técnicas de medición como el alto grado de ingenuidad e innovación en su aplicación. La comprobación de los métodos en situaciones practicas típicas juegan un papel clave, tanto en el proceso de desarrollo como en el de la validación.

Los procedimientos son desarrollados para el uso final de los métodos en situaciones analíticas prácticas. El usuario de laboratorio comúnmente necesita más detalles experimentales que están contenidos en reportes de investigación publicados de un método para utilizarlos en aplicaciones prácticas. Frecuentemente cuando un método gana un uso extensivo el usuario puede decidir que este necesita ser estandarizado.

Un proceso de revisión completo incluye pruebas colaborativas (ver figura No. 2) en los cuales los materiales de prueba estable típicos son analizados para verificar la utilidad del procedimiento y para identificar tanto la debilidad técnica como editoriales.

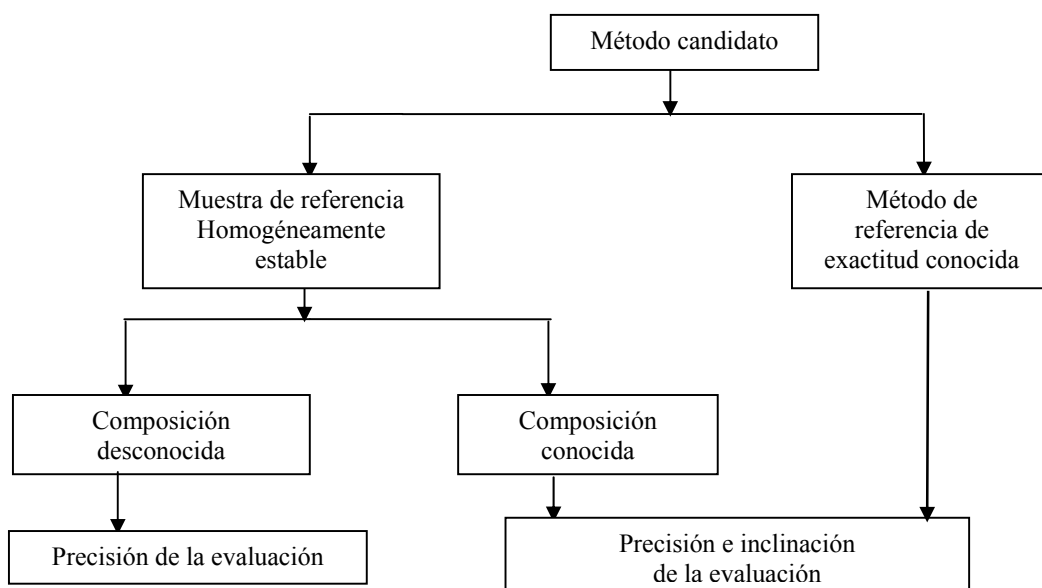


Figura No. 2. Prueba colaborativa.

Si la composición de la muestra de referencia es conocida, su precisión y su desviación tanto a nivel intra o inter laboratorio pueden ser evaluadas. Si un método de exactitud conocida está disponible, el ensayo colaborativo puede consistir de su comparación con el método propuesto en cualquier caso tanto la precisión como la desviación pueden ser evaluadas. Un protocolo es prescrito por una organización que requiere un tipo específico de medición. Presumiblemente resulta de una decisión inteligente basado en el proceso de validación de la organización o de otros. Esto puede consistir de un ensayo colaborativo extenso o la publicación de protocolo propuesto para comentario público.

Desafortunadamente el juicio científico ha estado invalidado ante la ausencia de protocolos defectuosos e invalidados. Los protocolos que han sido especificados en un arreglo contractual pueden escoger arbitrariamente o a través de un proceso de selección bien concebido. La verificación de su validez para su uso específico debe ser de primera consideración.<sup>[17]</sup>



#### IV.9.4. Validación para uso específico

El uso final de la metodología analítica es producir información composicional acerca de las muestras específicas necesarias para la solución de un problema. El proceso de validación clásica se ilustra en la figura siguiente.

#### IV.9.5. Proceso general para la metodología

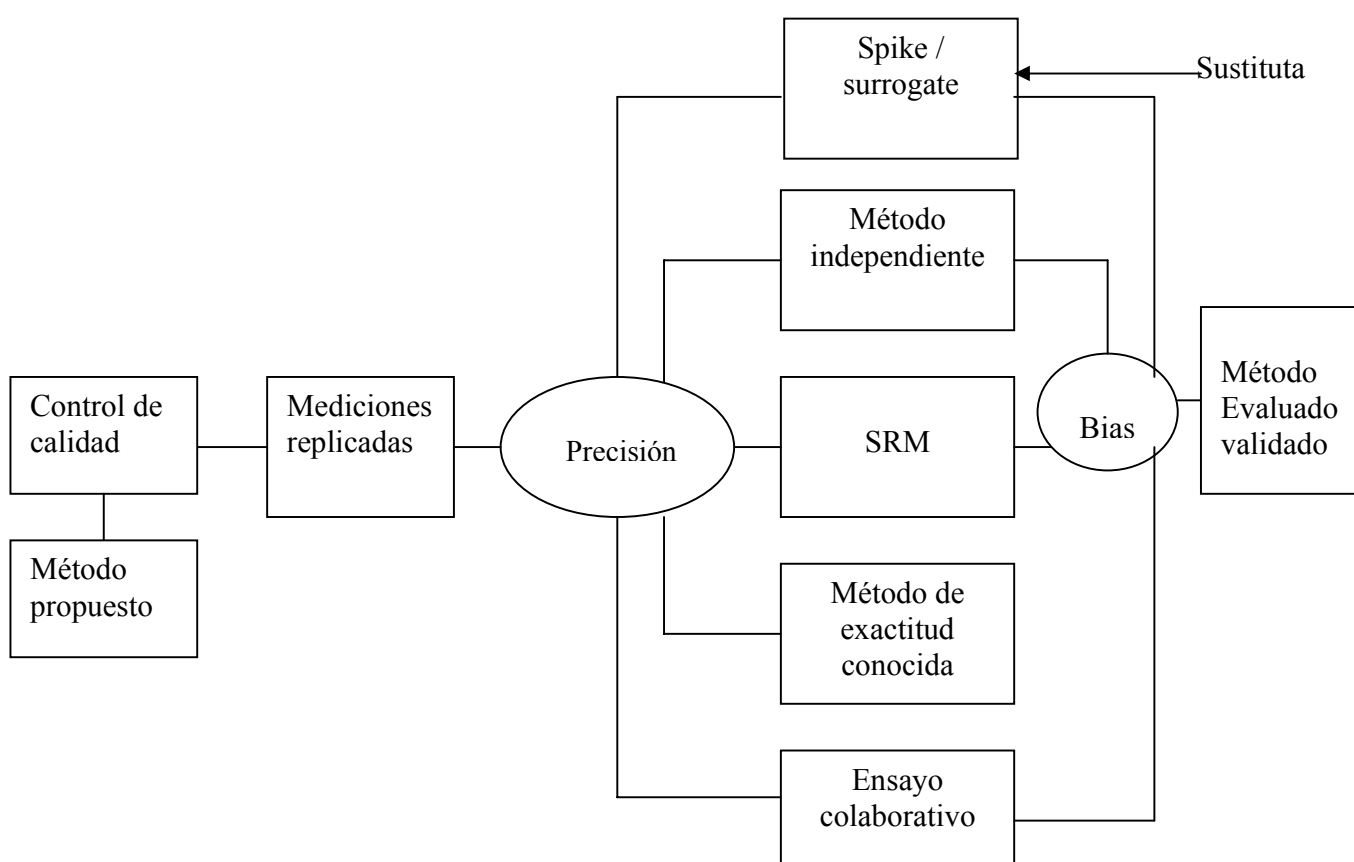


Figura No 3. Evaluación / validación

Cuando las muestras de referencia están disponibles y es similar en todos los aspectos a las muestras de prueba el proceso es muy simple: consiste en el análisis de un número significativo de muestras de referencia y comparando los resultados que se esperan o



valores certificados. Antes o durante la práctica, el analista debe demostrar la habilidad del estado del control estadístico del sistemas de medición para que los resultados puedan ser realizados sobre otros, representativos a aquellos esperados cuando se utiliza en la metodología de un sistema de medición. Cuando no se dispone de un material de referencia apropiado se pueden usar otras técnicas. Una de ellas consiste de la comparación de los resultados del método propuesto con aquellos de otros métodos conocidos sean aplicables y confiables pero no útil en la situación real debido al costo indisponibilidad del personal o equipo u otras razones.

Las muestras llamadas “spiked” (fortificada con el analito) y “surrogated” pueden ser usadas como muestras de referencia. Esta técnica es menos deseable y menos satisfactoria debido a la dificultad en la preparación confiable de las muestras y debido a la artificialidad añadida de materiales tales como “spikes” y “surrogates” que pueden exhibir diferentes efectos de matrices a aquellas de las muestras naturales. La división de las muestras reales de ensayos puede ser utilizada para evaluar la precisión de un método o procedimiento, pero ellas no proporcionan información acerca de la presencia o magnitud de cualquier “bias” (inclinación) de la medición.

Otra técnica es inferir la metodología apropiada de las mediciones sobre análogos, pero diferentes orígenes. Se necesita un análisis crítico del analista para decidir la validez de la interferencia.

En todos los casos las pruebas suficientes se pueden hacer para evaluar la metodología para una variedad de matrices y rangos de composición esperada dentro del proceso de medición, comúnmente debería incluir tres niveles de concentración, es decir, los extremos y el rango medio de composición esperada. Las consideraciones estadísticas sugieren que al menos seis grados de libertad (ordinariamente siete mediciones) deberían estar involucrados en cada punto de medición. [ 17 ]



#### **IV.9.6. El método de adición patrón**

Uno de los principales problemas en las determinaciones de los analitos en las muestras es el efecto de matriz, la cual se define como las interferencias de los diferentes componentes de la muestra en la determinación del componente principal. Esto significa que la señal detectada será una respuesta no solamente del componente principal (o analito) sino debido a otros componentes de la matriz. El efecto de matriz puede aumentar o disminuir la señal verdadera, lo que trae como consecuencia un error sistemático en la determinación analítica. Para minimizar las interferencias de la matriz, se ha implementado la curva de calibración por el método de adición estándar.<sup>[18]</sup>

##### **IV.9.6.1. Adición Patrón**

Para ganar seguridad en la utilización de las rectas de calibrado, o sea, de la correcta similitud en el comportamiento de patrones y problemas, es aconsejable el método de la adición estándar.

Las dudas suelen plantearse en los sistemas analíticos complejos o para las muestras con matrices difícilmente reproducibles en los patrones, el caso de alimentos, muestras biológicas o del medio ambiente, y evidentemente cuando concurren las dos circunstancias. La duda surge al no disponer de muestras de la misma matriz pero sin contaminación del metal, para utilizarla en la preparación de los patrones de calibración. Una solución es preparar los patrones con la misma muestra. Para ello se toman varios volúmenes iguales de la disolución a analizar, añadiendo a algunas de ellas cantidades perfectamente conocidas de la especie química a determinar y todas las alícuotas se enrazan al mismo volumen. Con ello se dispone de una serie de preparaciones que contienen, además de la cantidad problema (no conocida), las cantidades adicionadas, incluyendo la adición cero y valores que cubren el margen de linealidad. El método de las adiciones se apoya en dos premisas no siempre válidas; una es suponer que en el sistema analítico los patrones adicionados se comportan de la misma forma que lo hace la sustancia contenida en la muestra, pues no podemos asegurar que correspondan a la misma especie o combinación química (estado de oxidación o de complejación, etc.). Otra suposición es que la relación señal-concentración mantiene la misma función lineal (concretamente la misma pendiente) fuera del margen





calibrado, pues se deduce la concentración por extrapolación. Si con el método de la adición patrón se detecta interferencia, se recomienda modificar las condiciones experimentales o utilizar modificaciones de matriz para eliminar o reducir al mínimo la interferencia.<sup>[18]</sup>

#### **IV.9.7. Criterios de eficiencia**

Los criterios de eficiencia pueden clasificarse en primarios y secundarios. Los criterios primarios son:

##### **IV.9.7.1. Precisión**

Es una medida de que tan cerca están los resultados entre sí y usualmente se expresa por medio del valor de la desviación estándar, que describe la dispersión, o sea que, describe la magnitud de los errores aleatorios.<sup>[18]</sup>

##### **IV.9.7.2. Exactitud o Bias (sesgo)**

Que mide la magnitud de los errores sistemáticos.

##### **IV.9.7.3. Limite de detección**

Que mide la cantidad mínima que puede diferenciarse de la señal de ruido de fondo. Es la concentración del analito que produce una señal que es tres desviaciones estándar mayor que la del blanco.<sup>[19]</sup>

$$L.D. = \frac{3.29S_b}{b_1}$$

Uno de los puntos característicos de la recta de calibrado es la señal para la concentración cero, que puede tener diferente significado si corresponde a la medida realizada sobre los reactivos sin la muestra (prueba en blanco de los reactivos). O bien, se realiza sobre la muestra sin alguno de los reactivos esenciales (prueba en blanco de la matriz de la



muestra). Las explicaciones que puedan darse a la desviación desde cero hacia valores positivos o negativos de la señal para las pruebas en blanco, constituyen un buen índice del grado de conocimiento que el científico posee del procedimiento analítico.<sup>[18]</sup>

Ambas señales de las pruebas en blanco suelen acumularse sobre las de la muestra, aunque de manera diferente a las señales de los patrones, por lo que es más prudente mantener estos valores en la representación de la recta de calibrado, y sustraer al resultado de concentración del correspondiente a la prueba en blanco. La señal de la prueba en blanco también presenta errores experimentales y, por lo tanto, una dispersión de valores que afectan al límite de detección del procedimiento.<sup>[19]</sup>

Así como la pendiente de la recta de calibrado es un índice de la sensibilidad del procedimiento analítico, la precisión de esta pendiente y la de la ordenada en el origen establecen el límite de detección, o sea la cantidad mínima de sustancia detectable cuantitativamente. El valor del límite de detección se establece con criterios de probabilidad de cometer error por asignar un valor a la señal de un blanco, o bien por asignar el valor del blanco (no detectable) cuando en realidad la muestra contiene cantidad significativa de sustancia. También aquí la estadística proporciona diversos modelos para establecer estos límites, según el grado de seguridad que se desee alcanzar. En algunas técnicas instrumentales se llama "ruido de fondo" a la dispersión de la señal del blanco, estableciéndose como límite de detección la concentración que da una señal doble o triple respecto a la señal de fondo.

Es incorrecto utilizar expresiones como "no detectable", "ausencia" o "0", como resultado correspondiente a señales iguales a la prueba en blanco, siendo correcto decir que el resultado de una señal no diferenciable de la prueba en blanco es "inferior al límite de detección", cuyo valor se ha determinado previamente.<sup>[18]</sup>



Los criterios secundarios son los que tienen influencia en los primarios; estos son:

#### **IV.9.7.4. Límite de cuantificación**

Es la más baja concentración del analito que puede ser cuantificada con suficiente precisión y exactitud. También es definido, convencionalmente, como la concentración de analito que corresponde al blanco de la muestra más 5, 6 ó 10 desvíos estándar de la media (del blanco), también se le conoce como “límite de determinación”.<sup>[18]</sup><sup>[19]</sup>

#### **IV.9.7.5. Linealidad**

Que describe el comportamiento entre la respuesta y la concentración a través del modelo de calibración (una desviación del modelo representa un bias).

#### **IV.9.7.6. Rango**

Representa el intervalo (niveles inferior y superior del analito) en el cual la relación lineal u otro modelo de calibración utilizado es correcta.<sup>[18]</sup>

#### **IV.9.7.7. Selectividad**

Este parámetro asegura que la señal medida no es influenciada por otras sustancias presentes en la muestra y en caso contrario, garantiza la remoción de las mismas, otro aspecto importante de la selectividad es si el analito puede existir en la muestra de una forma, tal como enlazado o libre, inorgánico u órgano - metálico, o en diferentes estados de oxidación.<sup>[18]</sup>

#### **IV.9.7.8. Sensibilidad**

Es el parámetro que mide la magnitud del cambio en la función de respuesta (o señal) con la concentración y corresponde a la pendiente de la curva de respuesta.<sup>[18]</sup>



## V. PARTE EXPERIMENTAL

### V.1. Equipo y Material

- 1) Analizador Polarográfico EG&G Princeton Applied Research Model 264A  
Polarographic Analyzer/ Stripping Voltammeter.
- 2) Electrodo de Gotas de Mercurio EG&G Princeton Applied Research Modelo 303A  
SMDE.
- 3) Agitador magnético, princeton applied research, modelo 305.
- 4) Agitador magnético, SBS A-01, vidrafoc, badajoz, 50/t 3093750.3093566,  
Barcelona
- 5) Registrador, SEFRAM X-Y, modelo TRP, 2416522213
- 6) Balanza analítica/MCI, Analitic AC 210S Sartorius
- 7) Balanza/ AND, Electronic Balance Fx-4000, max 4100 g, d = 0.01 g
- 8) Desionizador de agua, LAB-ION Leitfahigknitin  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- 9) Refrigeradora *cetron*, Modelo AE1360Y-1, 110 V/60Hz.
- 10) Termómetro digital, Testo 925, Lenzkirch, °C, °F, tipo K, rango de medición  
-50 a +1000 °C  $\pm 0.7$  a 0.5 %.
- 11) Micropipeta Eppendorf Research 100 $\mu\text{l}$   $\pm 0.3$  %, volumen fijo.



12) Micropipeta Biohit Proline Pipette 5 $\mu$ l - 50 $\mu$ l  $\pm$  2.5 a 0.3 %, Volumen ajustable.

13) Micropipeta Finnpipette, 200 $\mu$ l – 1000  $\mu$ l  $\pm$  0.6 a 0.2 %, Volumen ajustable.

14) Balón aforado de 10 ml  $\pm$  0.02 ml, Pyrex.

15) Balón aforado de 100 ml  $\pm$  0.08 ml, Pyrex.

16) Balón aforado de 1000 ml  $\pm$  0.30 ml, Pyrex.

17) Balón aforado de 500 ml  $\pm$  0.20 ml, Pyrex.

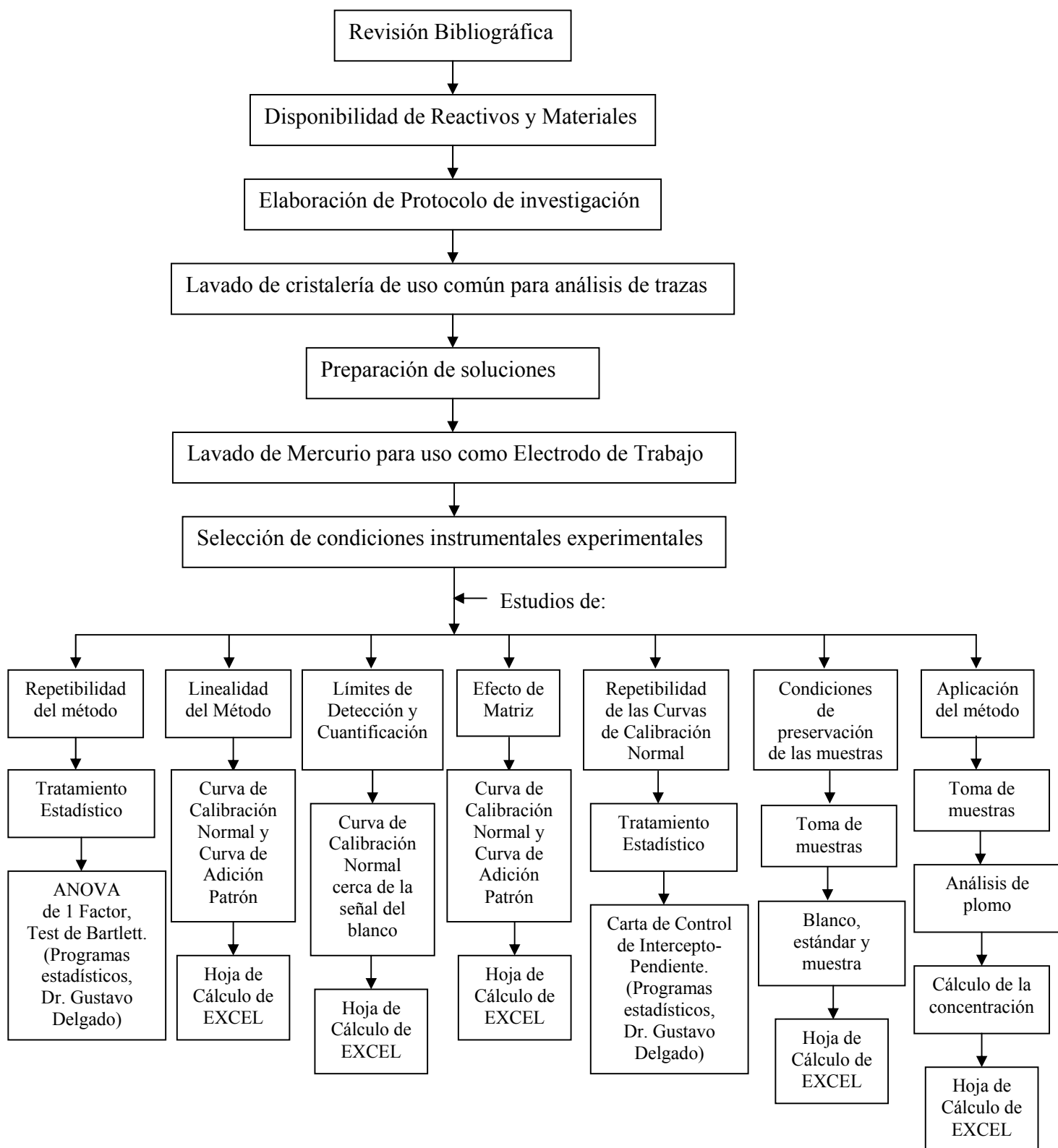
18) Celdas electroquímicas de 15.0 ml, EG & G.

## V.2. Reactivos

- 1- Estándar certificado de plomo 1000  $\pm$  0.1 ppm, Fisher Scientific.
- 2- Ácido nítrico concentrado para análisis de trazas, 65.0 % Merck.
- 3- Hidróxido de potasio, 85.0 % Merck.
- 4- Hidróxido de sodio, 99.9 % Merck.
- 5- EDTA, 99.5 % ACROS.
- 6- Pirogalol, 99.0 % Merck.
- 7- Alcohol Etilico, 95 % Merck.
- 8- Fluido siliconizante, G0092(5% v/v de dimetildiclorosilano en tetracloruro de carbono).
- 9- Nitrógeno.
- 10- Oxígeno.
- 11- Agua desionizada.



### V.3. Flujograma del diseño metodológico





## V.4. Procedimientos

### V.4.1 Preparación de soluciones

#### *Solución de plomo 1 ppm.*

Se tomaron 100  $\mu\text{L}$  de estándar de plomo de  $1000 \pm 0.1$  ppm y se diluyó exactamente a 100 ml con agua desionizada.

#### *Solución de Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 10 %*

Se tomaron 153 ml de ácido nítrico concentrado (65.36 %, densidad 1.64 y 17 M) se colocaron en un balón de 1000 ml conteniendo 500 ml de agua desionizada y luego se aforó con agua desionizada hasta los 1000 ml.

#### *Solución de Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 20 %*

Se tomaron 306 ml de ácido nítrico concentrado (65.36 %, densidad 1.64 y 17 M) se colocaron en un balón de 1000 ml conteniendo 500 ml de agua desionizada y luego se aforó con agua desionizada hasta los 1000 ml.

#### *Solución de Hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ ) 12.0 % en alcohol etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) 95 %*

Se pesaron 120 g de hidróxido de potasio, se disolvieron con alcohol etílico, se colocaron en un matraz de 1000 ml y luego se aforó hasta la marca con el alcohol etílico comercial al 95 %.

#### *Solución de Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), solución al 40 %*

Se pesaron 40 g de hidróxido de sodio, se disolvieron con agua desionizada y se aforó a 100 ml.

#### *Solución de Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), solución al 20 %*

Se pesaron 20 g de hidróxido de sodio, se disolvieron con agua desionizada y se aforó a 100 ml.

***Solución de Hidróxido de sodio (NaOH), solución al 10 %***

Se pesaron 10 g de hidróxido de sodio, se disolvieron con agua desionizada y se aforó a 100 ml.

***Solución de EDTA 1M (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)***

Se pesaron exactamente 146.12 g de EDTA, se transfirieron a un balón de 500 ml y se aforó exactamente hasta la marca de 500 ml con agua desionizada.

***Solución de Pirogalol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>), solución al 5%***

Se pesaron 5 g de pirogalol, se disolvieron con una solución de hidróxido de sodio al 20 % y se aforó a 100 ml con la misma.

**V.4.2. Lavado de cristalería para uso de análisis de trazas**

Para el lavado de la cristalería de análisis de trazas se utilizaron las siguientes soluciones: un baño de ácido nítrico al 20% calidad analítica y un baño de hidróxido de sodio al 40% m/v. Se procedió a lavar el material de laboratorio mediante el procedimiento que sigue a continuación.

Todo el equipo se lavó cuidadosamente con abundante agua y detergente, después se dejó escurrir unos minutos colocados sobre papel toalla, y se observó que no quedaran etiquetas adhesivas ni marcador.

El equipo parcialmente seco se sumergió completamente en una solución de hidróxido de potasio al 12% en alcohol etílico al 95%. Se sacó todo el material del baño etanólico, se dejó escurrir sobre papel toalla, se enjuagó con abundante agua de grifo hasta eliminar todo residuo de hidróxido de potasio etanólico.





Todo el material se colocó en un baño de ácido nítrico al 20%, a temperatura ambiente, que se encontraba en un balde plástico, por lo menos durante siete días, este proceso se repitió por dos veces consecutivas.

Se colocó el material en un tercer baño al 20% de ácido nítrico. Las celdas electroquímicas y los matraces aforados de 10 ml a utilizar se transfirieron a una solución de EDTA 1 M, contenidas en un balde plástico herméticamente tapado.

#### **V.4.3. Lavado del Mercurio**

- 1) Este procedimiento se llevó a cabo para remover bases de metales tales como plomo, cadmio, zinc, etc. Todo este procedimiento se llevó a cabo en una campana de extracción de gases.
- 2) En un beaker de 1000 ml se colocó el mercurio sucio, se agregaron 100 ml de una solución de Hidróxido de sodio al 10 %, se agitó durante 12 horas, burbujeando oxígeno a través de una pipeta Pasteur. Luego se decantó el hidróxido de sodio y se procedió a lavar el mercurio con agua desionizada para eliminar totalmente el hidróxido de sodio.
- 3) Posteriormente se agregaron 100 ml de una solución de ácido nítrico comercial al 10 %, se agitó durante 12 horas burbujeando oxígeno, luego se decantó todo el ácido y se lavó el mercurio nuevamente con agua desionizada para eliminar todo el ácido.
- 4) Seguidamente se eliminó el exceso de agua desionizada y se filtró todo el mercurio de la siguiente manera:

En un embudo de plástico se colocó un papel filtro se agregó el mercurio conteniendo restos de agua desionizada, en la parte inferior del papel filtro se hizo un agujero para provocar que el mercurio fluya finamente, el filtrado se recoge en un recipiente de polietileno con tapa que esté limpio y seco.<sup>[20]</sup>



#### **V.4.4 Condiciones de trabajo del equipo Voltamperométrico**

##### **V.4.4.1 Condiciones experimentales del analizador polarográfico**

Las condiciones experimentales que se muestran a continuación se tomaron del procedimiento establecido en el laboratorio de análisis de Trazas de Metales pesados para realizar determinaciones de plomo en muestras de sangre.

Modalidad: ASV – diferencial de impulso

Potencial de electrodeposición: -0.65 V/ EAg/AgCl

Potencial final: -0.20 V/EAg/AgCl

Tiempo de equilibrio: 30 seg

Tiempo de purga inicial: 8 min

Tiempo de purga por cada replica: 30 seg

Tiempo de deposición: 180 seg

Velocidad de barrido: 5 mV/seg

Corriente: 5 $\mu$ A

Tiempo de goteo: 1 seg

Altura de impulso: 50 mv

##### **V.4.4.2 Condiciones experimentales del electrodo de mercurio**

Modalidad: SMDE

Tamaño de gota: Pequeña

Tiempo de purga: ½ min

##### **V.4.4.3 Condiciones experimentales del Registrador SEFRAM**

X: 25 mv, 1 mv/cm.

Y: 100 mv, 4 mv/cm.



#### V.4.5. Caracterización electroquímica del sistema $Pb^{2+} / Pb(Hg)$

##### V.4.5.1. Lectura del blanco analítico

Se tomaron 3 balones aforados de 10 ml y se les adicionaron 5 ml de agua desionizada seguidamente se les agregaron a cada uno 63.5  $\mu$ L de  $HNO_3$  concentrado (17.0 M) grado traza de metales como electrolito soporte y se llevaron hasta la señal de aforo con agua desionizada para obtener una concentración final de 0.1 M de  $HNO_3$ , se transfirió el contenido de cada uno de ellos en tres celdas electroquímica diferentes, se fijaron las condiciones de trabajo descritas en el apartado V.4.4 y se trazaron los voltamperogramas de manera independiente para cada uno de ellos y se observó que no existieran otras señales que no fueran de interés para nuestro estudio y que pudieran interferir.

##### V.4.5.2. Lectura del estándar de plomo de concentración 6 y 12 ppb

Se tomaron 6 balones aforados de 10 ml y se les adicionaron 5 ml de agua desionizada seguidamente se les agregaron a tres de ellos 60  $\mu$ L de un estándar de plomo de una concentración de 1000 ppb y a los tres restantes se les agregaron 120  $\mu$ L de la misma solución estándar de plomo, posteriormente se les adicionaron 63.5  $\mu$ L de  $HNO_3$  concentrado (17.0 M) grado traza de metales como electrolito soporte y se llevaron hasta la señal de aforo con agua desionizada para obtener una concentración final de 6 ppb y 12 ppb respectivamente, a continuación se transfirió el contenido de cada uno de ellos en seis celdas electroquímica diferentes, se fijaron las condiciones de trabajo descritas en el apartado V.4.4 y se trazaron los voltamperogramas de manera independiente para cada uno de ellos y se observó el potencial de pico obtenido el cual se comparó con el potencial de pico teórico para el sistema en estudio.

$Pb(Hg) \rightarrow Pb^{2+} + Hg + 2e^-$   $E_p = -0.37$  V, con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl.



#### **V.4.6. Toma de muestras de agua para determinación de plomo**

Para la colección de las muestras de aguas se utilizaron recipientes de polietileno con tapas del mismo material, estos recipientes fueron lavados previamente según el procedimiento V.4.2. Las muestras de aguas fueron tomadas directamente de un grifo ubicado a la salida del pozo para el caso de las muestras del “Viejo”, para el caso de la Ciudad de León se tomaron de un grifo el cual estaba conectado directamente a la red de distribución de agua del centro de esta ciudad. Estas muestras fueron recogidas en los recipientes de polietileno, realizando varios enjuagues con la misma muestra para finalmente llenar completamente los recipientes, posteriormente se agregaron 2 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado grado trazas de metales. Las muestras se colocaron en un contenedor térmico con hielo para ser llevadas rápidamente al laboratorio para su análisis inmediato.

#### **V.4.7. Repetibilidad del método**

Se tomaron 3 balones aforados de 10 ml y se les adicionaron 5 ml de agua desionizada seguidamente se les agregaron a cada uno 300 µL de un estándar de plomo de una concentración de 1000 ppb (éste fue preparado a partir de un estándar de plomo certificado de 1000 ppm ± 0.1 ppm), posteriormente se les adicionaron 63.5 µL de HNO<sub>3</sub> concentrado (17.0 M) grado traza de metales como electrolito soporte y se llevaron hasta la señal de aforo con agua desionizada para obtener una concentración final de 30 ppb en cada balón, se transfirió el contenido de cada uno de ellos en tres celdas electroquímica diferentes, se fijaron las condiciones de trabajo descritas en el apartado V.4.4 y se trazaron los voltamperogramas de manera independiente para cada uno de ellos, esto se realizó por cinco días consecutivos.



## **V.4.8. Estudio de la Linealidad del método**

### **V.4.8.1. Curva de calibración normal**

Se tomaron 8 balones aforados de 10 ml y se les adicionaron 5 ml de agua desionizada seguidamente se les agregaron 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, y 700  $\mu\text{L}$  de un estándar de plomo de una concentración de 1000 ppb (éste fue preparado a partir de un estándar de plomo certificado de  $1000 \pm 0.1$  ppm) posteriormente se les adicionaron 63.5  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado (17.0 M) grado traza de metales como electrolito soporte y se diluyeron hasta la señal de aforo con agua desionizada para obtener una concentración final de 0 (Blanco), 10, 20, 30, 40, 50, 60, y 70 ppb en cada tubo respectivamente, se transfirió el contenido de cada uno de ellos en siete celdas electroquímica diferentes, se fijaron las condiciones de trabajo descritas en el apartado V.4.4 y se trazaron los voltamperogramas de manera independiente para cada uno de ellos.

### **V.4.8.2. Curva de adición patrón**

Se tomaron 8 balones aforados de 10 ml y se les adicionaron 5 ml de una de las muestras seguidamente se les agregaron 0, 100, 200, 300, 400, 500, 600, y 700  $\mu\text{L}$  de un estándar de plomo de una concentración de 1000 ppb (éste fue preparado a partir de un estándar de plomo certificado de  $1000 \pm 0.1$  ppm) posteriormente se les adicionaron 63.5  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado (17.0 M) grado traza de metales como electrolito soporte y se diluyeron hasta la señal de aforo con una de las muestra para obtener una concentración final de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, y 70 ppb en cada tubo respectivamente, se transfirió el contenido de cada uno de ellos en siete celdas electroquímica diferentes, se fijaron las condiciones de trabajo descritas en el apartado V.4.4 y se trazaron los voltamperogramas de manera independiente para cada uno de ellos.



#### V.4.9. Cálculo del Límite de Detección y Límite de Cuantificación

Se tomaron 7 balones aforados de 10 ml y se les adicionaron 5 ml de agua desionizada seguidamente se les agregaron 10, 20, 30, 40, 50, y 60  $\mu\text{L}$  de un estándar de plomo de una concentración de 1000 ppb (éste fue preparado a partir de un estándar de plomo certificado de  $1000 \pm 0.1$  ppm) posteriormente se les adicionaron 63.5  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado (17.0 M) grado traza de metales como electrolito soporte y se diluyeron hasta la señal de aforo con agua desionizada para obtener una concentración final de 1, 2, 3, 4, 5, y 6 ppb en cada tubo respectivamente, se transfirió el contenido de cada uno de ellos en siete celdas electroquímica diferentes, se fijaron las condiciones de trabajo descritas en el apartado V.4.4 y se trazaron los voltamperogramas de manera independiente para cada uno de ellos. Aparte de esto se realizó la lectura de 27 blancos analíticos para luego calcular su desviación estándar y usarla para el cálculo tanto del límite de detección como del límite de cuantificación.

**V.4.9.1. Blanco analítico:** En un balón de 10 ml se adicionaron 5 ml de agua desionizada, seguidamente se agregaron 63.5  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado (17.0 M) grado traza de metales como electrolito soporte y se diluyó hasta la señal de aforo con agua desionizada para obtener una concentración final de  $\text{HNO}_3$  0.1 M.

#### V.4.10. Efecto de matriz

Para esto se realizó una curva de calibración con estándares de plomo (curva de calibración normal) utilizando estándares de plomo con concentraciones de 10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70 ppb, tal a como se describe en el procedimiento V.4.6.1, y una curva de calibración por adición patrón utilizando estándares de concentraciones de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, y 70 ppb, tal a como se describe en el procedimiento V.4.6.2, los datos obtenidos se graficaron en un mismo plano y se observó el comportamiento de la pendiente de la Curva de Calibración Normal (CCN) con respecto a la pendiente de la Curva de Adición Patrón (CAP).



#### **V.4.11. Estudio de la repetibilidad de la curva de calibración normal**

Para efectuar este estudio se realizó una curva de calibración normal (con estándares de plomo) tal y como se indica en el procedimiento V.4.6.1, este procedimiento se llevo a cabo durante cuatro días consecutivos, posteriormente se graficaron los parámetros de regresión lineal de estas curvas como son el intercepto y la pendiente, este gráfico tiene la forma de una elipse (Gráfico de Control para el Intercepto y la Pendiente).

#### **V.4.12. Estudio del efecto de las condiciones de preservación sobre las muestras, blancos analíticos y estándares de plomo.**

##### **V.4.12.1. Estudio sobre el blanco**

Se tomaron 3 balones aforados de 1000 ml y se les adicionaron 500 ml de agua desionizada seguidamente se les agregaron a cada uno 2 ml de ácido nítrico concentrado grado traza de metales como preservante y 5.9 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado (17.0 M) grado traza de metales como electrolito soporte y se llevaron hasta la señal de aforo con agua desionizada para obtener una concentración final de HNO<sub>3</sub> aproximadamente 0.1 M en cada balón, a continuación se transfirió el contenido de cada balón en tres envases diferentes de polietileno previamente lavados según el procedimiento V.4.2, posteriormente se preservaron uno a 35 °C (Temperatura ambiente) otro a - 4 °C y otro a -10 °C. Después de 24 horas estos tres blancos fueron aclimatizados a la temperatura de trabajo y se tomaron exactamente 10 ml del contenido de cada uno y se transfirieron en tres celdas electroquímica diferentes, se fijaron las condiciones de trabajo descritas en el apartado V.4.4 y se trazaron los voltamperogramas de manera independiente para cada uno de ellos, la lectura se realizó cada 24 horas durante una semana, luego de cada lectura el blanco restante fue devuelto a su respectiva temperatura de preservación.



#### **V.4.12.2. Estudio sobre la muestra**

Se tomaron 3 balones aforados de 1000 ml y se les adicionaron 500 ml de una de las muestras de agua, seguidamente se les agregaron a cada uno 2 ml de ácido nítrico concentrado grado traza de metales como preservante y se llevaron hasta la señal de aforo con la misma muestra de agua, a continuación se transfirió el contenido de cada balón en tres envases diferentes de polietileno previamente lavados según el procedimiento V.4.2, posteriormente se preservaron uno a 35 °C (Temperatura ambiente) otro a - 4 °C y otro a -10 °C. Después de 24 horas las muestras fueron aclimatizadas a la temperatura de trabajo, posteriormente se tomaron tres balones de 10 ml y se les agregaron 63.5 µL de HNO<sub>3</sub> concentrado para análisis de trazas como electrolito soporte y se aforaron con cada una de las tres muestras (preservadas a las tres temperaturas diferentes), seguidamente se transfirieron en tres celdas electroquímica diferentes, se fijaron las condiciones de trabajo descritas en el apartado V.4.4 y se trazaron los voltamperogramas de manera independiente para cada uno de ellos, la lectura se realizó cada 24 horas durante una semana, luego de cada lectura la muestra restante fue devuelta a su respectiva temperatura de preservación.

#### **V.4.12.3. Estudio sobre el estándar**

Se tomaron 3 balones aforados de 1000 ml y se les adicionaron 500 ml de agua desionizada, seguidamente se les agregaron a cada uno 2 ml de ácido nítrico concentrado grado traza de metales como preservante, 30 µL de un estándar de 1000 ppm para obtener una concentración final de 30 ppb del mismo, y se procedió a aforar cada balón con agua desionizada, a continuación se transfirió el contenido de cada balón en tres envases de polietileno diferentes previamente lavados según el procedimiento V.4.2, posteriormente se preservaron uno a 35 °C (Temperatura ambiente) otro a - 4 °C y otro a -10 °C. Después de 24 horas estos estándares fueron aclimatizados a la temperatura de trabajo, posteriormente se tomaron tres balones de 10 ml y se les agregaron 63.5 µL de HNO<sub>3</sub> concentrado para análisis de trazas como electrolito soporte y se aforaron con cada uno de estos estándares, seguidamente se transfirieron en tres celdas electroquímica diferentes, se fijaron las condiciones de trabajo descritas en el apartado V.4.4 y se trazaron los voltamperogramas de manera independiente para cada uno de ellos, la lectura se realizó cada 24 horas durante





una semana, luego de cada lectura el estándar restante fue devuelto a su respectiva temperatura de preservación.

#### V.4.13. Análisis de las muestras de aguas por adición patrón

Se tomó un balón aforado de 10 ml y se le agregó 63.5  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado para análisis de trazas y se diluyó hasta la señal de aforo con la muestra de agua a analizar, se transfirió el contenido de este balón a una celda electroquímica, se fijaron las condiciones de trabajo descritas en el apartado V.4.4 y se trazó el voltamperograma de éste.

Luego se tomó otro balón aforado de 10 ml y se le agregó 63.5  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  concentrado para análisis de trazas, se le adicionó 300  $\mu\text{L}$  de un estándar de plomo de una concentración de 1000 ppb (éste fue preparado a partir de un estándar de plomo certificado de  $1000 \pm 0.1$  ppm) para obtener una concentración final de 30 ppb y se diluyó hasta la señal de aforo con la muestra de agua a analizar, se transfirió el contenido de este balón a una celda electroquímica, se fijaron las condiciones de trabajo descritas en el apartado V.4.4 y se trazó el voltamperograma correspondiente a la muestra más el estándar adicionado.

La concentración de plomo en la muestra fue calculada usando la siguiente ecuación <sup>[21]</sup>:

$$C_{Pb} = \frac{i_m}{i_{m+Std} - i_m} * C_{Std}$$

Donde:

$C_{Pb}$  : es la concentración de plomo en la muestra de agua

$i_m$  : es la corriente de pico correspondiente a la lectura de la muestra de agua

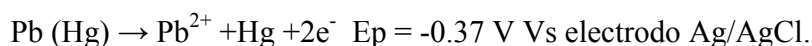
$i_{m+Std}$  : es la corriente de pico correspondiente a la lectura del estándar adicionado a la muestra de agua

$C_{Std}$  : es la concentración en ppb del estándar adicionado a la muestra de agua.

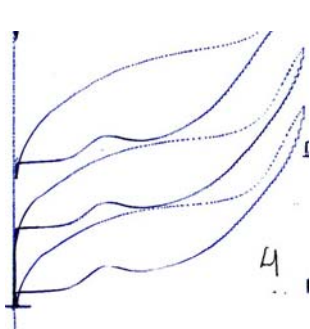
## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### VI.1. Caracterización electroquímica del sistema $\text{Pb}^{2+} / \text{Pb(Hg)}$

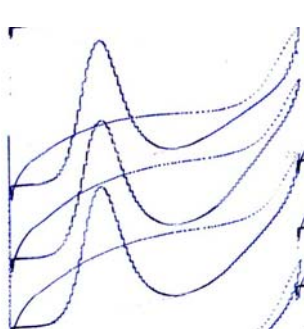
Para caracterizar el sistema  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb(Hg)}$ , se realizaron las lecturas correspondientes para un blanco analítico ( $\text{HNO}_3$  0.1 M) y para un estándar de  $\text{Pb}^{2+}$  (6 ppb) observándose el potencial de pico ( $E_p$ ) el cual fue de  $-0.46$  V, éste fue comparado con el potencial de pico teórico para el mismo sistema que se describe en la siguiente ecuación [22]:



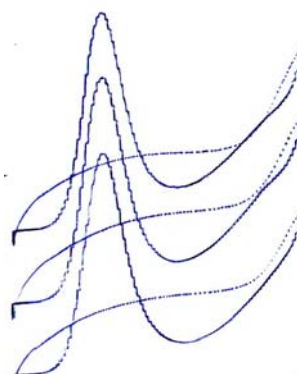
Como se puede observar existe una diferencia de 0.09 V. Para solucionar esto se reemplazó la solución electrolítica del electrodo de referencia (KCl 3 M Saturada con AgCl) por una nueva obteniéndose un valor de potencial de pico igual a  $-0.36$  V el cual está muy próximo al valor teórico además esto se confirmó por la adición de una concentración mayor del estándar de plomo (12 ppb) por tanto podemos afirmar que el pico voltamperométrico obtenido en este rango de potenciales seleccionado corresponde a la presencia de  $\text{Pb}^{2+}$ .



**Blanco (B)**



**B + 6 ppb de  $\text{Pb}^{2+}$**



**B + 12 ppb de  $\text{Pb}^{2+}$**



## VI.2. Estudio de la repetibilidad del método

Para llevar a cabo este estudio se midió por cinco días la corriente de pico para un estándar de plomo de una concentración de 30 ppb, los datos se muestran en la siguiente tabla.

*Tabla No2. Estándar de plomo de 30 ppb, corriente de pico en  $\mu A$  ( $I_p = \mu A$ ), los valores de corriente de pico están multiplicados por 1000.*

Réplicas	Días				
	ip <sub>1</sub>	ip <sub>2</sub>	ip <sub>3</sub>	ip <sub>4</sub>	ip <sub>5</sub>
1	1.38	1.36	1.37	1.35	1.38
2	1.39	1.37	1.37	1.37	1.36
3	1.38	1.33	1.33	1.35	1.36
Promedio	1.39	1.35	1.36	1.36	1.37
Varianza	1.5E-05	2.9E-04	4.1E-04	7.7E-05	1.8E-04

Para evaluar la homogeneidad de las varianzas se realizó la prueba de Bartlett, si se comprueba que las varianzas son homogéneas significa que existe buena precisión en las lecturas de todos los días. Con esta prueba se obtuvo un valor del parámetro de Bartlett ( $M$ ) = 3.45, y el valor de Chi – cuadrada ( $X^2$ ) correspondiente a 4 grados de libertad y un nivel de confianza de 95 % es de 18.31, por tanto como el valor del parámetro  $M$  es menor que el valor de tabla de  $X^2$  se puede concluir que no hay diferencia entre las varianzas es decir las varianzas son homogéneas, por tanto podemos afirmar que los resultados de todos los días tienen igual precisión.

A demás de la prueba de Bartlett se realizó un análisis de varianza ANOVA de un factor, el cual es utilizado para comprobar si no hay diferencia entre las medias de todos los días en los que se realizó el estudio, si se demuestra que las medias de los resultados de todos los días son iguales significa que nuestros resultados son repetibles durante los cinco días consecutivos es decir tienen la misma exactitud estas dos pruebas son suficientes para afirmar que nuestro método produce resultados repetibles con el tiempo. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

*Tabla No 3. Resultados del ANOVA, Comparación de medias.*

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	F calculado	F tabla
muestras	0.002134	4	2.73	3.48
residual	0.001956	10		

Para saber si hay diferencia entre las medias se comparó el valor de F calculado ( $F_c = 2.73$ ) con el valor de F de tabla ( $F_{0.95} = 3.48$ ). Como se puede observar  $F_c$  es menor que F de tabla para el 95 % de confianza, por tanto se puede concluir que no hay diferencia significativa entre las medias, es decir el promedio de nuestros resultados diarios tienen la misma exactitud, a través de la utilización de estas comprobaciones estadísticas podemos basarnos para afirmar que el método voltamperométrico tiene una buena repetibilidad.



### VI.3. Linealidad del método

Este estudio se realizó con el objetivo de encontrar el grado de correlación que existe entre la concentración de los estándares agregados con la señal analítica a lo largo de un buen rango de aplicación, para comprobar la linealidad se realizó una curva de calibración normal en un intervalo de concentración entre 10 – 70  $\mu\text{g/L}$  (ppb), los datos se muestran en la tabla No. 4 del anexo.

Una linealidad ideal indica un valor de coeficiente de determinación ( $r^2$ ) = 1, el cual al multiplicarlo por 100 nos da el 100 %, como el valor de  $r^2$  obtenido experimentalmente es 0.9944 (99.44 %) se puede considerar que es un valor aceptable ya que el valor de 99.44 % nos indica que existe una correlación relativamente fuerte entre la concentración y la corriente de pico (respuesta analítica). La gráfica correspondiente se puede observar en la figura No. 4.

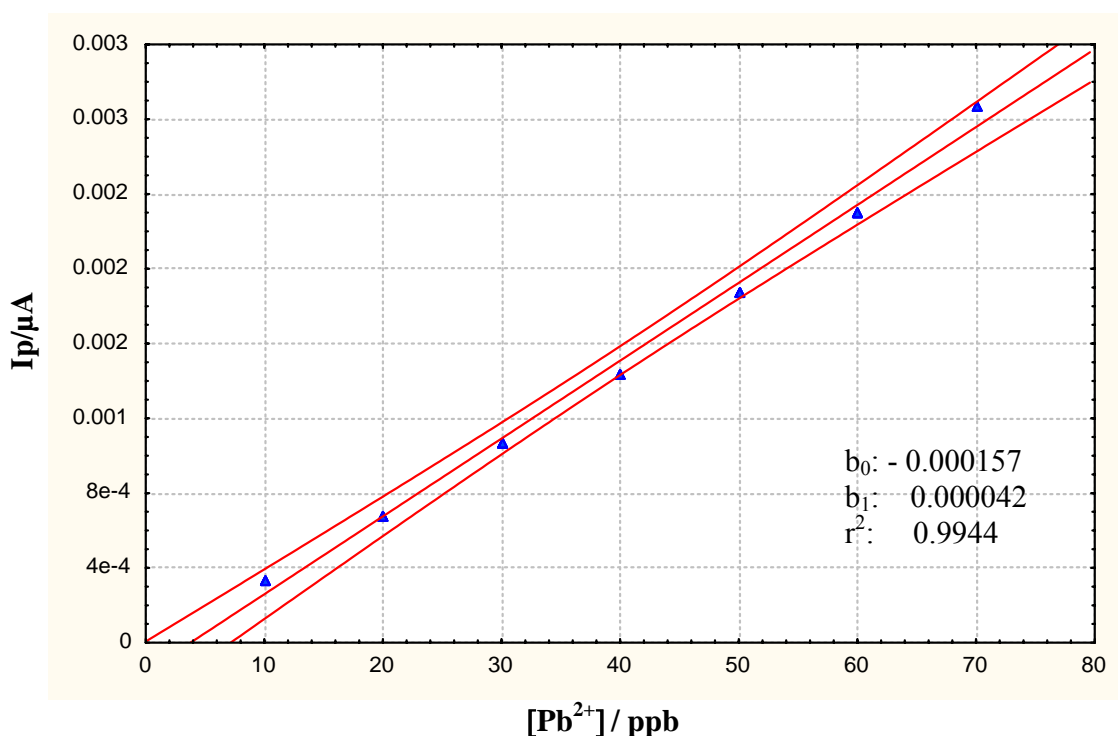


Figura No.4. Curva de calibración normal, corriente de pico ( $i_p$ ) en función de la concentración de Pb (10 - 70  $\mu\text{g/L}$ ) en  $\text{HNO}_3$  0.1 M, con ASV-DP en SMDE,  $E_d = -0.48$  V,  $t_d = 180$  s, altura de impulso = 50 mv.



Además de evaluar la linealidad a través de la curva de calibración normal se evaluó por medio de una curva de adición patrón dentro del rango de concentraciones de estándar de plomo (0-70 ppb), los datos se muestran en la tabla No 5 del anexo.

Una linealidad ideal indica un valor de coeficiente de determinación ( $r^2$ ) = 1, el cual al multiplicarlo por 100 nos da el 100 %, como el valor de  $r^2$  obtenido experimentalmente es 0.9970 (99.70 %) se puede considerar que es un valor aceptable ya que el valor de 99.70 % nos indica que existe una correlación relativamente fuerte entre la concentración y la corriente de pico (respuesta analítica). La gráfica correspondiente se puede observar en la figura No. 5.

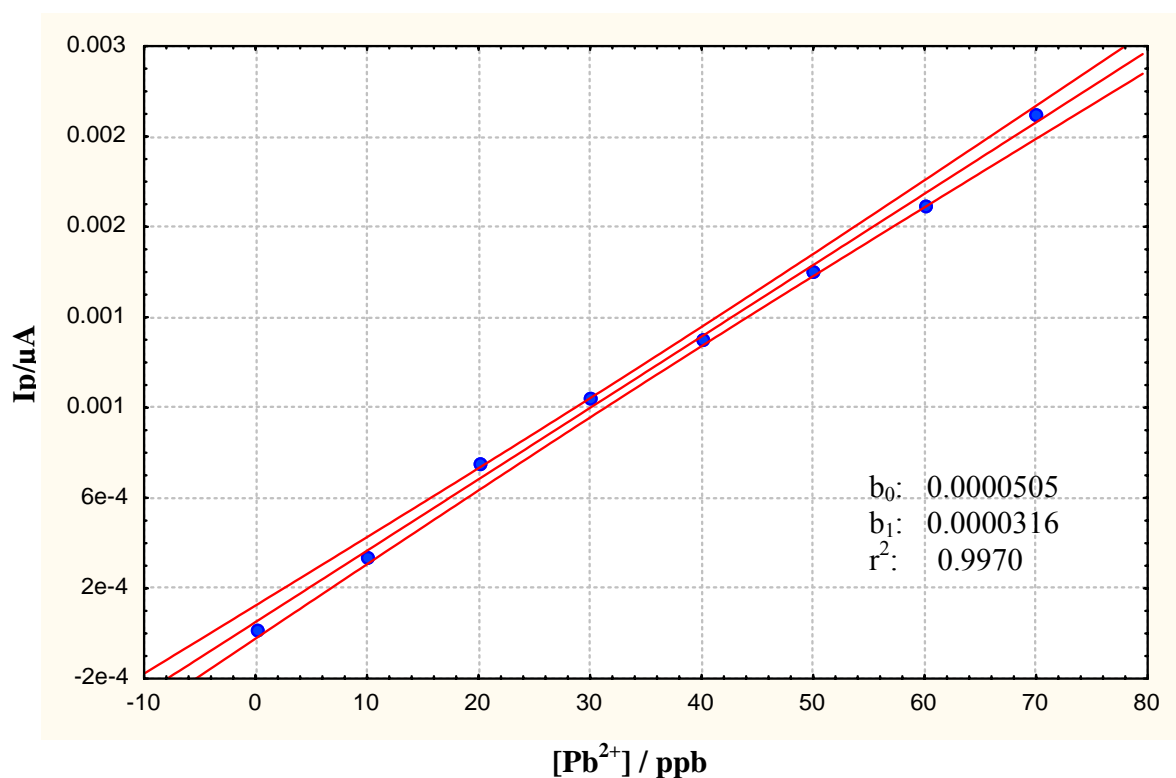


Figura No.5. Curva de Adición patrón, corriente de pico ( $i_p$ ) en función de la concentración de Pb (0 - 70  $\mu\text{g/L}$ ) en  $\text{HNO}_3$  0.1 M, con ASV-DP en SMDE,  $E_d = -0.48$  V,  $t_d = 180$  s, altura de impulso = 50 mv.



#### VI.4. Límite de detección y límite de cuantificación

Una de las ventajas de utilizar métodos instrumentales de análisis es que son capaces de detectar y determinar cantidades de analito mucho más pequeñas que los métodos clásicos. Uno de los principales problemas que se presentan cuando se trabaja con concentraciones a nivel de trazas se da a la hora de informar sobre la presencia o ausencia de un analito determinado por esta razón es muy importante llevar a cabo la determinación tanto del límite de detección como del límite de cuantificación, esto se realizó utilizando la desviación estándar del blanco y la pendiente de la curva de calibración normal elaborada con estándares de plomo cuya concentración se encuentra cercana a la señal del blanco tal y como se muestra en el apartado V.4.9 de los procedimientos, los datos obtenidos se pueden observar en el apartado X.3. de los anexos.

Para el cálculo del límite de detección y el límite de cuantificación se usaron las siguientes ecuaciones <sup>[19]</sup>:

$$L.D. = \frac{3.29 * S_b}{b_1}$$
$$L.C. = \frac{10 * S_b}{b_1}$$

Donde  $S_b$  es la Desviación estándar de las lecturas del Blanco analítico y  $b_1$  es la pendiente de la curva de calibración normal.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación, como se puede observar los valores encontrados son inferiores al valor límite permisible de plomo en muestras de agua establecido por la O.M.S. el cual es de 10 ppb<sup>[1]</sup>.

<b>Límite de Detección (L.D.)</b>	0.39 µg de Plomo / Litro de Agua (ppb)
<b>Límite de Cuantificación (L.C.)</b>	1.19 µg de Plomo / Litro de Agua (ppb)



## VI.5. Efecto de matriz

El efecto de matriz es uno de los principales problemas que se presenta a la hora de realizar una medición analítica ya que los componentes que están presentes en la muestra podrían aumentar o disminuir la señal analítica y obtener resultados erróneos de las lecturas. Para evaluar el efecto de matriz en el resultado del análisis de plomo en muestras de agua se elaboraron dos curvas, una de calibración normal y otra de adición patrón las cuales se construyeron según el procedimiento V.4.8, para observar dicho efecto se graficaron ambas curvas en un mismo plano de coordenadas, el gráfico se presenta en la siguiente figura.

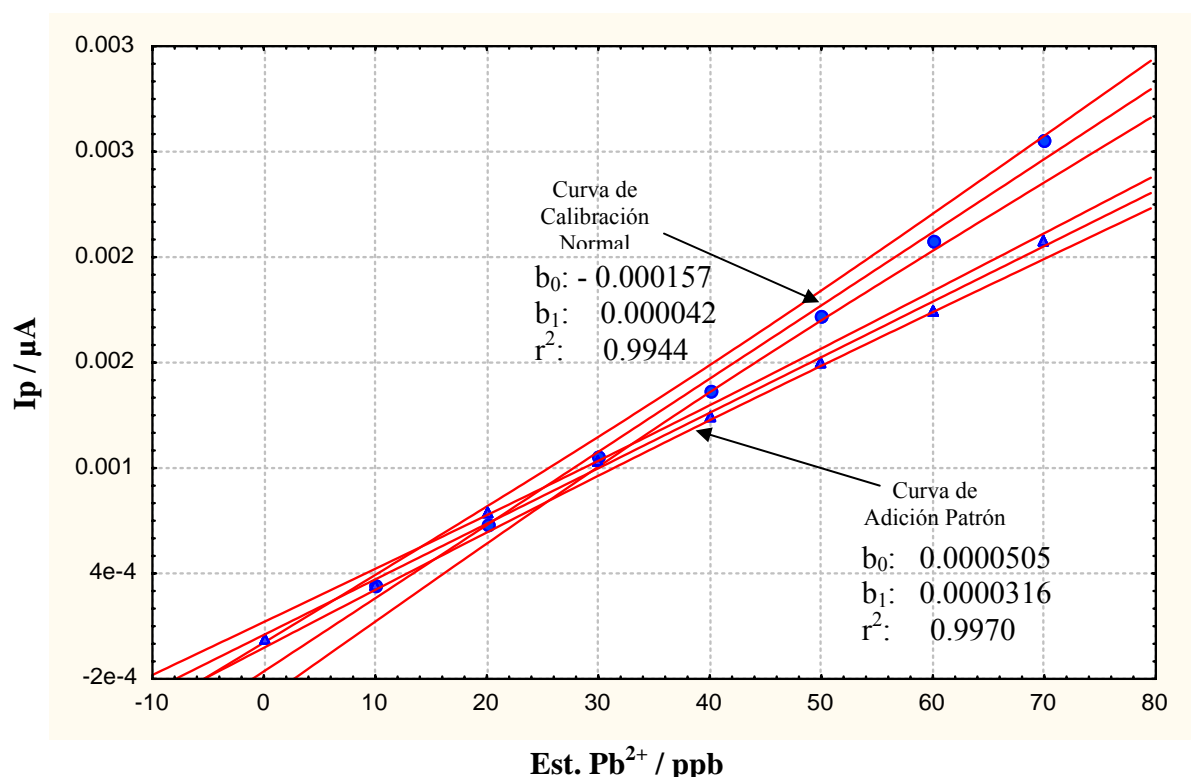


Figura No. 6. Gráfico del efecto de matriz. Curva de Calibración normal y curva de Adición patrón superpuestas, corriente de pico ( $i_p$ ) en función de la concentración de  $Pb$  (10 - 70  $\mu g/l$ ) en  $HNO_3$  0.1 M, con ASV-DP en SMDE,  $E_p = -0.48$  V,  $t_d = 180$  s, altura de impulso = 50 mv.





Como se puede observar en el gráfico la curva de adición patrón tiene una pendiente menor que la curva de calibración normal, es decir la recuperación de la concentración de los estándares de la curva de adición patrón no es del 100 %, en otras palabras los estándares han sufrido una depresión de la señal debida al efecto de matriz de la muestra de agua, esto podría ocasionar que cuando se realice la lectura de una muestra de agua no obtengamos el valor real del contenido de plomo ya que éste se vería disminuido a causa del efecto de los componentes de la matriz de la muestra, para solucionar este problema se emplea el método de adición patrón el cual se aplicó según el procedimiento V.4.8.2.



## VI.6. Estudio de la repetibilidad de la curva de calibración normal

La exactitud y la precisión de un método pueden ser estudiadas efectivamente analizando la repetibilidad de una serie de estándares preparados de tal manera que cubran el rango de concentraciones en el cual el método es aplicable. Este procedimiento involucra la teoría estadística de líneas rectas, basado en el método de los mínimos cuadrados.<sup>[23][24][25][26][27]</sup>

El método consiste en realizar pruebas de significancia para la pendiente y el intercepto de una línea recta estimados por medio del método de los mínimos cuadrados, sin embargo cuando estas pruebas de significancia se llevan a cabo de manera independiente una de otra ignorando la correlación fuerte que existe entre éstos podría conducir a conclusiones erróneas<sup>[26][27]</sup>. Para evitar este tipo de error se ha empleado el gráfico de control en el cual se encuentran correlacionados tanto el intercepto como la pendiente de una serie de curvas de calibración normal, las cuales fueron preparadas durante cuatro días consecutivos, los límites de control de los parámetros de regresión (intercepto y pendiente) de dichas curvas se muestran en la siguiente tabla.

*Tabla No. 6. Parámetros de regresión de las curvas de calibración normal realizadas por cuatro días consecutivos. corriente de pico (ip) en función de la concentración de Pb (10 - 70 µg/L) en HNO<sub>3</sub> 0.1 M, con ASV-DP en SMDE, E<sub>p</sub> = -0.48 V, t<sub>d</sub> = 180 s, altura de impulso = 50 mv.*

Parámetros de Regresión	Días			
	1	2	3	4
b <sub>0</sub>	2.5E-05	2.3E-05	2.5E-05	2.5E-05
b <sub>1</sub>	3.5E-05	3.5E-05	3.5E-05	3.4E-05
b <sub>0</sub> ± 2Sb <sub>0</sub>	-9.05E-05 – 1.4E-04	-9.1E-05 – 1.4E-04	-9.5E-05 – 1.4E-04	-1.0E-04 – 1.5E-04
b <sub>0</sub> ± 3Sb <sub>0</sub>	-1.4E-04 – 1.9E-04	-1.5E-04 – 2.0E-04	1.5E-04 – 2.0E-04	-1.6E-04 – 2.1E-04
b <sub>1</sub> ± 2Sb <sub>1</sub>	3.1E-05 – 3.8E-05	3.1E-05 – 3.80E-05	3.1E-05 – 3.80E-05	3.1E-05 – 3.80E-05
b <sub>1</sub> ± 3Sb <sub>1</sub>	2.9E-05 – 3.9E-05	2.9E-05 – 4.0E-05	2.9E-05 – 4.0E-05	2.9E-05 – 4.0E-05

Si tomamos en cuenta que los parámetros b<sub>0</sub> y b<sub>1</sub> están correlacionados, el modelo de correlación es una elipse<sup>[18]</sup>. Las figura No. 7 muestra la forma del gráfico de control. Los



valores de  $b_0$  y  $b_1$  de las diferentes curvas de calibración deben caer dentro de la elipse. Los valores experimentales ( $b_0$  y  $b_1$ ) obtenidos durante cuatro días consecutivos están dentro de la elipse, por lo que se puede afirmar que la linealidad es repetible para la curva de calibración normal, es decir el método tiene buena exactitud y precisión dentro del rango de concentraciones estudiados.

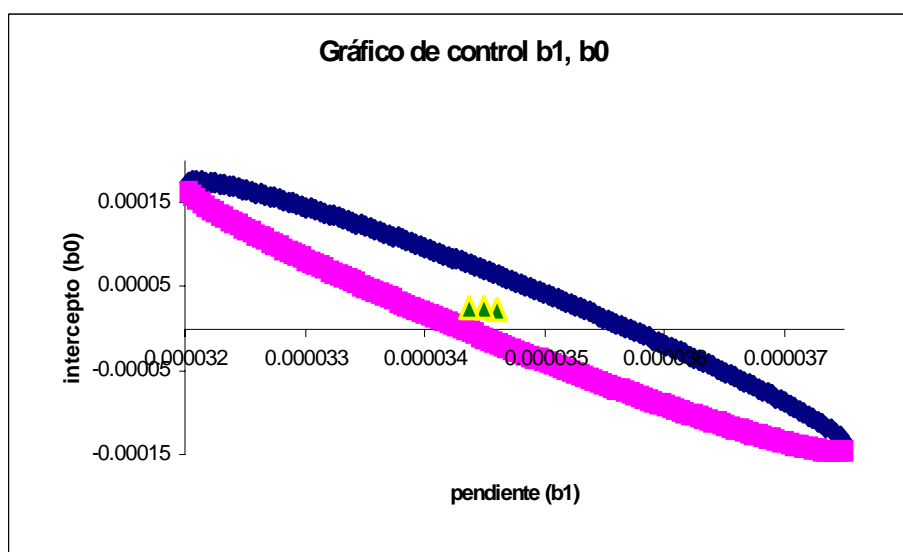


Figura No. 7, gráfico de control para el intercepto y la pendiente de las curvas de calibración normal realizadas durante cuatro días consecutivos. *corriente de pico ( $i_p$ ) en función de la concentración de Pb (10 - 70  $\mu\text{g/L}$ ) en  $\text{HNO}_3$  0.1 M, con ASV-DP en SMDE,  $E_p = -0.48$  V,  $t_d = 180$  s, altura de impulso = 50 mv.*



## **VI.7. Estudio del efecto de las condiciones de preservación sobre la respuesta del analito.**

Para obtener resultados exactos en el análisis de metales pesados en aguas, es necesario que estas muestras sean preservadas inmediatamente después o durante el muestreo, acidificando con ácido nítrico concentrado a un  $\text{pH} < 2$ , usualmente 1.5 ml de  $\text{HNO}_3/\text{L}$  de muestra es suficiente para tiempos cortos de preservación<sup>[28][29]</sup>. Luego de acidificar la muestra, preferiblemente se almacena en un refrigerador a aproximadamente 4 °C para prevenir cambios en el volumen debido a evaporación<sup>[29]</sup>. Bajo estas condiciones, las muestras con concentraciones de varios miligramos por litro son estables por aproximadamente 6 meses o más (excepto para el mercurio, para el cual el límite es de 5 semanas). Sin embargo para muestras que contienen niveles de metales pesados del orden de los microgramos por litro, las muestras deben ser analizadas tan pronto como sea posible después de la colección<sup>[29]</sup>.

En el presente trabajo se estudió el efecto concerniente a la absorción del plomo disuelto en agua desionizada preservado con ácido nítrico, de la concentración natural del plomo contenido en muestras de agua potable preservadas con ácido nítrico y de la estabilidad de una solución estándar de plomo de concentración 30 ppb también preservado con ácido nítrico. Para investigar el comportamiento del plomo durante el almacenamiento se varió la temperatura de preservación a +35 °C (temperatura ambiente), -4°C y -10 °C en un refrigerador, observándose tendencias a aumentar y disminuir en la respuesta analítica (picos voltamperométricos) con respecto al tiempo de almacenamiento.



### VI.7.1. Efecto sobre el blanco

En el gráfico que se muestra a continuación se puede apreciar la variabilidad de los resultados obtenidos cuando el blanco fue preservado con ácido nítrico y se varió la temperatura y el tiempo de almacenamiento, como se puede observar se obtuvo una mejor estabilidad del plomo contenido en el blanco almacenándolo a una temperatura de +35 °C (temperatura ambiente) hasta las 96 horas de almacenamiento, esta variabilidad es debida a efectos de absorción del plomo por el recipiente que lo contiene, provocando efectos en ambas direcciones a aumentar y disminuir la señal, por lo que se recomienda preparar el blanco diariamente y durante cada análisis.

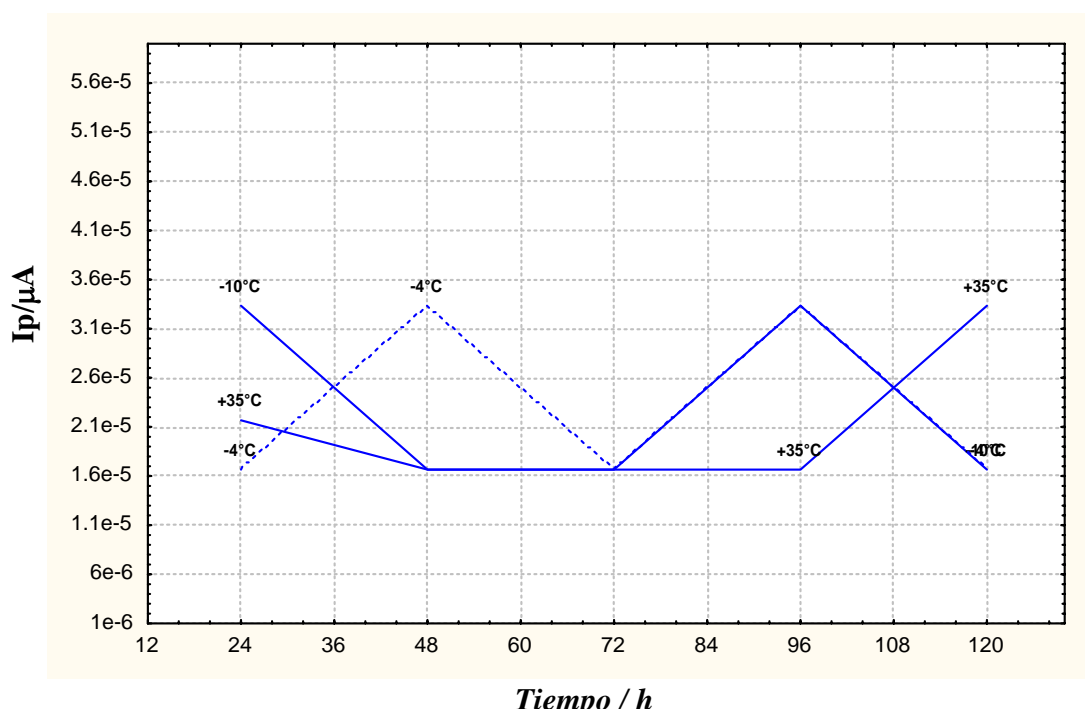


Figura No. 8. Gráfico del efecto producido por la temperatura en la corriente de pico de la lectura del blanco con respecto al tiempo. en  $\text{HNO}_3$  0.1 M, con ASV-DP en SMDE,  $E_p = -0.48$  V,  $t_d = 180$  s, altura de impulso = 50 mv.



### VI.7.2. Efecto sobre la muestra

Como se puede observar en la figura No. 9, el efecto de absorción del plomo en el recipiente es menor cuando almacenamos la muestra a  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta las 96 horas de almacenamiento. También se puede observar el mismo efecto hasta las 72 horas de almacenamiento a una temperatura de  $+35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a una temperatura de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observó mucha inestabilidad en la respuesta durante todo el tiempo que duró el estudio. Por lo que se recomienda que la muestra sea analizada lo más pronto posible luego de tomada la muestra, pero preservada con ácido nítrico, caso contrario almacenarla a  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$  para tiempos cortos de almacenamiento.

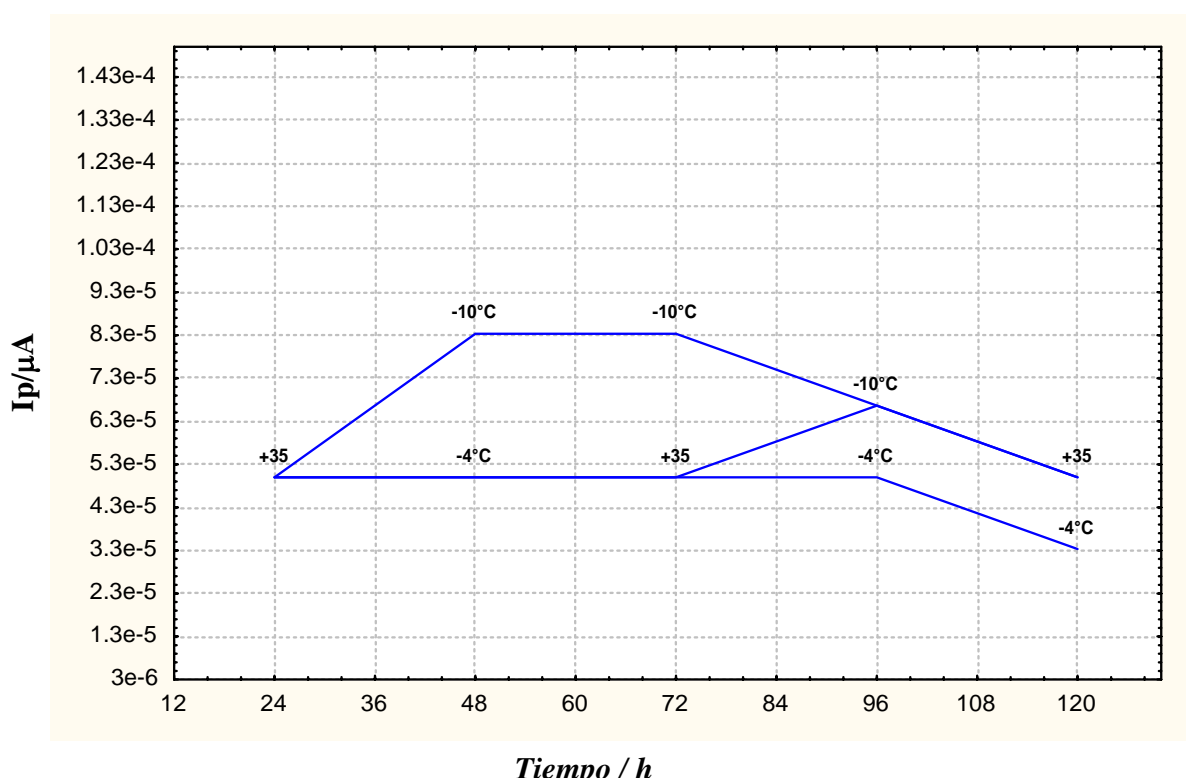


Figura No. 9. Gráfico del efecto producido por la temperatura en la corriente de pico de la lectura de una muestra de agua con respecto al tiempo. en  $\text{HNO}_3$  0.1 M, con ASV-DP en SMDE,  $E_p = -0.48\text{ V}$ ,  $t_d = 180\text{ s}$ , altura de impulso = 50 mv.



### VI.7.3. Efecto sobre el estándar

Como se puede observar en el gráfico el estándar presentó una mejor estabilidad a temperatura ambiente (+35°C) comparado con las demás temperaturas de almacenamiento en estudio (-4 °C y -10 °C), por lo tanto para almacenar el estándar no es necesario hacer uso de temperaturas muy bajas, por lo que podemos trabajar con un estándar preparado con 120 horas de anterioridad sin preocuparnos por variaciones en la respuesta del mismo por efectos de absorción del plomo en el frasco, sin embargo se han encontrado estudios que señalan que para largos tiempos de almacenamiento se prefieren temperaturas muy bajas de almacenamiento como -20 °C y -30 °C. [30]

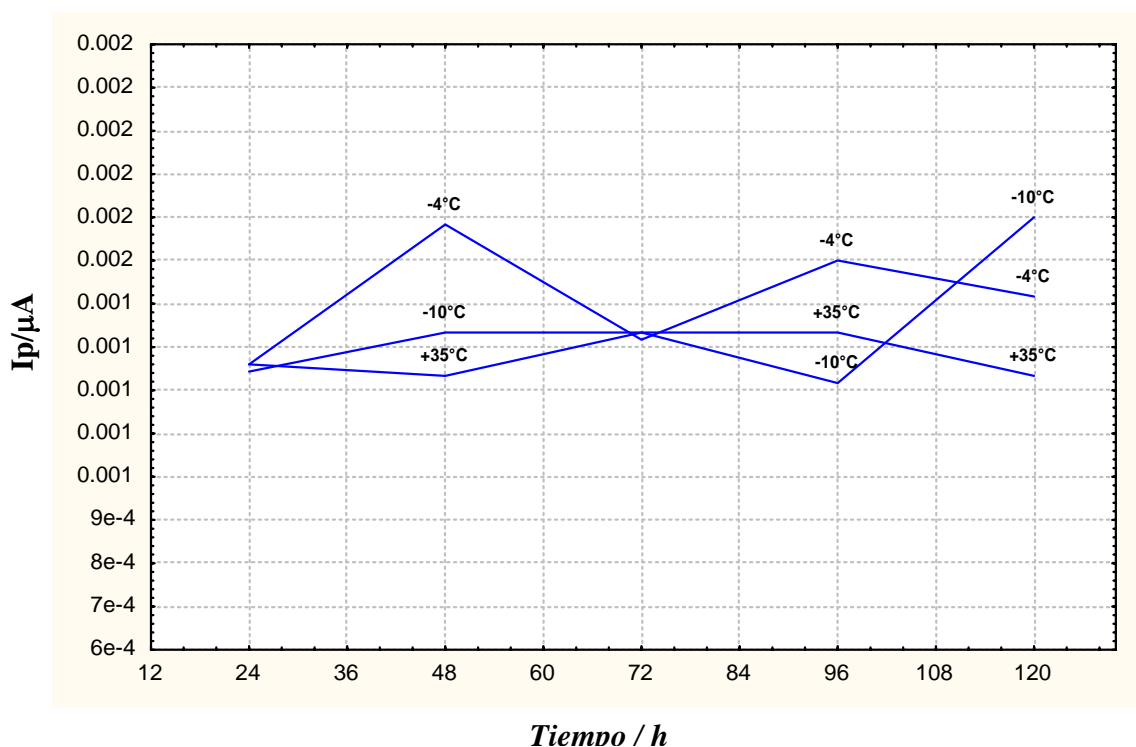


Figura No. 10. Gráfico del efecto producido por la temperatura en la corriente de pico de la lectura de un estándar de plomo(30 ppb) con respecto al tiempo. en HNO<sub>3</sub> 0.1 M, con ASV-DP en SMDE, E<sub>p</sub> = -0.48 V, t<sub>d</sub> = 180 s, altura de impulso = 50 mv.



## VI.8. Análisis de muestras de agua potable por medio del método de adición patrón.

Para realizar el análisis de las muestras de agua potable se siguió el procedimiento descrito en el acápite V.4.13, el análisis se realizó en muestras procedentes de la ciudad de León y del viejo (Chinandega), las primeras fueron tomadas directamente de un grifo ubicado en el centro de la ciudad de León, como se sabe esta red de distribución por ser la más antigua de esta ciudad, está constituida por tuberías fabricadas a base de aleaciones de plomo, esto representa una fuente muy importante para la contaminación del agua potable por plomo. Las muestras procedentes del viejo (Chinandega) fueron tomadas directamente de la salida de dos de los pozos que abastecen casi toda esta localidad. Se decidió tomar las muestras del viejo (Chinandega) porque se encontraron pocos estudios de metales pesados en esta región. Los datos de estas fuentes hídricas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla No. 7. Datos de las fuentes hídricas que abastecen al Viejo (Chinandega). (Datos proporcionados por ENACAL - León)

Pozo No.	Año de perforación	Diámetro / Plg	Profundidad / Pie	Nivel estático del agua / Pie	Caudal /g / min.
1	1974	15	160	30	342
2	1975	16	163	19.9	382

Para llevar a cabo el cálculo de la concentración de plomo en la muestra de agua se utilizó la ecuación siguiente<sup>[21]</sup>:

$$C_{Pb} = \frac{i_m}{i_{m+Std} - i_m} * C_{Std}$$

Donde:

$C_{Pb}$ : es la concentración de plomo en la muestra de agua

$i_m$ : es la corriente de pico correspondiente a la lectura de la muestra de agua

$i_{m+Std}$ : es la corriente de pico correspondiente a la lectura del estándar adicionado a la muestra de agua

$C_{Std}$ : es la concentración en ppb del estándar adicionado a la muestra de agua.





Se tomaron cinco muestras de aguas de los lugares antes mencionados, éstas fueron analizadas lo más pronto posible después de la colección de las mismas, los resultados que se muestran a continuación en la tabla No. 8 son el promedio de tres determinaciones (ver anexos X.7).

*Tabla No. 8. Resultados de los análisis realizados en muestras de agua potable de la ciudad de León y del municipio del Viejo (Chinandega), Cada valor es el promedio de tres determinaciones, los valores de incertidumbres están expresados como intervalos de confianza.*

León		El Viejo (Pozo No. 1)		El Viejo (Pozo No. 2)	
No Muestra	Concentración ppb	No Muestra	Concentración ppb	No Muestra	Concentración ppb
1	1.30 ± 0.01	1	1.40 ± 0.04	1	1.80 ± 0.08
2	1.80 ± 0.04	2	1.60 ± 0.05	2	1.20 ± 0.06
3	1.40 ± 0.04	3	2.00 ± 0.08	3	1.30 ± 0.01
4	1.80 ± 0.04	4	1.30 ± 0.04	4	1.90 ± 0.05
5	1.30 ± 0.07	5	1.90 ± 0.17	5	1.40 ± 0.02

Como se puede observar en la tabla anterior las concentraciones de las muestras analizadas no sobrepasan el valor límite permisible para el contenido de plomo en agua potable establecido por la Organización Mundial de la Salud el cual es de 10 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ).<sup>[1]</sup>



## VII. CONCLUSIONES

Se logró caracterizar perfectamente bien el sistema  $Pb^{2+}/Pb(Hg)$  por medio del método voltamperométrico en la modalidad diferencial de impulsos.

El método de voltamperometría de redisolución anódica presentó muy buena repetibilidad, esto se demostró a través de las pruebas de ANOVA de 1 factor y de la prueba de BARTLETT realizadas a una serie de lecturas de un estándar de 30 ppb.

Existe una linealidad aceptable en un buen rango de aplicación, desde 10 hasta 70 ppb, obteniéndose valores de coeficientes de determinación de 0.9944 y 0.9970 para la curva de calibración normal y para la curva de adición patrón respectivamente.

El límite de detección y el límite de cuantificación obtenidos se encuentran por debajo del valor límite permisible establecido por la O.M.S. el cual es de 10 ppb, los valores obtenidos son de 0.39 y 1.19  $\mu g$  de plomo / L de agua (ppb) para el límite de detección y para el límite de cuantificación respectivamente.

Existe un efecto de matriz depresor de la señal analítica en la determinación de plomo en muestras de agua, sin embargo éste se puede minimizar realizando los análisis a través del método de adición patrón.

Se siguió el comportamiento de la curva de calibración normal y se observó que tiene buena repetibilidad a través del tiempo, esto se pudo comprobar por medio de una carta de control que se verificó durante cuatro días consecutivos.

El blanco analítico debe ser preparado diariamente y durante cada análisis ya que como se demostró existe mucha variación de la señal en casi todas las condiciones de preservación del mismo.

El análisis de plomo en muestras de agua se puede realizar preservando la muestra únicamente con ácido nítrico y a temperatura ambiente ( $35^{\circ}C$ ) hasta las primeras 72 horas de tomada la muestra. Y en refrigeración ( $-4^{\circ}C$ ) hasta las 92 horas.



La preservación del estándar se puede realizar a temperatura ambiente (35°C), esto se comprobó durante 120 horas ya que a esta temperatura de almacenamiento se observó una menor variabilidad de la reafirma analítica.

La variabilidad de los resultados del estudio del efecto de las condiciones de preservación y/o almacenamiento es debida a efectos de absorción del plomo en los recipientes contenedores de: el blanco, la muestra y el estándar provocando tendencias en ambas direcciones a aumentar o disminuir la señal analítica (corrientes de picos) en función del tiempo de almacenamiento y este efecto es influenciado además por la temperatura.

Las concentraciones de las muestras analizadas no sobrepasan el valor límite permisible para el contenido de plomo en agua potable establecido por la Organización Mundial de la Salud el cual es de 10 ppb( $\mu\text{L}$ ).<sup>[1]</sup>



## VIII RECOMENDACIONES

- Realizar el estudio de robustez este método voltamperométrico.
- Realizar pruebas interlaboratorios para este tipo de análisis para evaluar el sesgo del método (Exactitud).
- Evaluar la Exactitud y la Precisión de este método con respecto a un método de referencia.
- Estimar la incertidumbre del análisis de plomo en aguas según la Guía para la Expresión de la Incertidumbre en medición (GUM) publicada por la ISO (Organización Internacional para la Estandarización).
- Realizar el análisis de plomo en agua a través de una curva de calibración normal y compararlo con el resultado obtenido a través de la curva de adición patrón.
- Determinar algunos parámetros tales como pH, Potencial Redox, Temperatura y conductividad eléctrica para correlacionarlos con el contenido de plomo en las muestras de agua.
- Extender el estudio a otras zonas de nuestro país tales como: El limón, La india, Santa rosa del peñón y otras que pudieran ser regiones mineralizadas o alteradas hidrotermalmente.
- Realizar un muestreo representativo de los lugares estudiados en este trabajo y en los futuros.
- Utilizar este método para realizar un monitoreo programado de los puntos estudiados y de otros con probabilidades altas de contaminación por metales pesados.
- Realizar análisis de un mayor número de muestras en diferentes puntos de León y de El Viejo.



## IX BIBLIOGRAFÍA

1. Influencia de los Materiales de las Conducciones en la Calidad del Agua. [En línea]; [Fecha de acceso 28 de Agosto de 2006]. URL disponible en:  
<http://www.pymes.wanadoo.es/alfa/alfa54.htm>.
2. Contaminación por Metales Pesados. [En línea]; [Fecha de acceso 21 de Agosto de 2006]. URL disponible en:  
<http://www.sagan-gea/hujared-agua/paginas/15agua.html>.
3. Mendoza J. A. Caracterización Hidrogeológica y Estudio de Contaminación de Agua en la Cuenca del Río Sucio. [En línea]; [Fecha de acceso 28 de Agosto de 2006]. URL disponible en:  
<http://www.fagotten.org/alfredou/nicaragua/2compemia.pdf>.
4. Phillipe Barragne-Bigot, UNICEF. Contribución al Estudio de Cinco Zonas Contaminadas Naturalmente por Arsénico en Nicaragua. [En línea] Marzo de 2004; [Fecha de acceso 28 de Agosto de 2006]. URL disponible en:  
<http://www.cepis.ops.oms.org/buscd/arsenico/Nicaragua.pdf>.
5. Francisco León Estrada Guevara, Incidencia del Arsénico en Aguas Subterráneas de la Región Noroeste y Suroeste de Nicaragua. Universidad Nacional de Ingeniería, Programa Investigación y Docencia en Medio Ambiente (UNI-PIDMA), Nicaragua: Managua; 2003.
6. Aguas Subterráneas y Medio Ambiente. [En línea]; [Fecha de acceso 21 de Agosto de 2006]. URL disponible en:  
<http://www.fagotten.org/alfredou/nicaragua/index-sp.htm>.



7. Instituto Nacional de Higiene en el Trabajo, Determinación de plomo en sangre-Método de Quelación - Extracción/ Espectrofotometría de Absorción Atómica. [En línea]; [Fecha de acceso 28 de Agosto de 2006]. URL disponible en:  
<http://www.mtas.es/insht/MTA/MB-012-A87.htm>.
8. A. Benavides Montoya, B. G. Magdaleno Guzman, M. T. Alarcón Herrera. Boletín de Mineralogía 17(2006)91-13, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Chihuahua, Chih. Mexico, 2006.
9. Yorman Simancas, Xiomara Romero, William Vásquez, Jorge Uzcáteguil; Laboratorio Regional de Servicios Analíticos. Determinación de Aluminio y Plomo en Aguas Naturales y Potables Mediante Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES). [En línea]; [Fecha de acceso 21 de Agosto de 2006]. URL disponible en:  
<http://www.coinlago.org.ve/ModTrab.pdf>.
10. Propiedades Químicas del Plomo y Efectos Sobre la Salud y el Medio Ambiente. [En línea]; [Fecha de acceso 21 de Agosto de 2006]. URL disponible en:  
<http://www.Lenntech.com/español/tabla-periodica/pb.html>.
11. Plomo y sus Compuestos Inorgánicos. [En línea]; [Fecha de acceso 21 de Agosto de 2006]. URL disponible en:  
<http://www.ces.iisc.ernet.in/energy/HC270799/HDL/ENV/enusp/vol1341.htm-25K>.
12. Ellenhorn MJ, Barceloux DG. Medical Toxicology Diagnosis and Treatment of Human Poisoning. Elsevier Science Publishing Company, New York; 1988.
13. Alessio L., Foa V. Biological Monitoring of Industrial Chemical Series, Lead, Commission European Communities; 1983.



14. Contaminación del Agua. [En línea] 2006; [Fecha de Acceso 21 de Agosto de 2006].  
URL disponible en:  
<http://www.botanical-online.com/aguacontaminantes.htm>.
15. Mary Ann H. Franson, R. Rhodes Trussell, Arnold E. Greenberg, Leonore S. Clescery. Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales. Ediciones Díaz Santos, S. A. 17<sup>va</sup> Edición, Madrid: España; 1992.
16. Jorge Chacón, Curso teórico práctico en aspectos técnicos del control de calidad interno del laboratorio de análisis, CIRA/UNAN-Managua, 1999.
17. Johk Taylor. AnalChem 55(1983) 600A-608A.
18. Gustavo Delgado, Principios de estadística y técnicas de validación, UNAN-León, 1999.
19. M. M. Ghoneim, A. M. Hassanein, E. Hammam, A. M. Beltagi, “Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in water samples by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode”, Fresenius J Anal Chem (2000) 367:378-383.
20. Corporación de Instrumentos Princeton Applied Research (EG&G). Manual de Instrucciones del Analizador Polarográfico; Página 15-17; 1982-1990.
21. Leonore S., Arnold E., Andrew D., ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY (3130)/Determination of Lead, Cadmium, and Zinc, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 20<sup>th</sup> Edition, 1998, 3-52 – 3-55.



22. William M. Peterson and Ronald V. Wong, FUNDAMENTAL OF STRIPPING VOLTAMMETRY, "The Educational System LAB GUIDE, *EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH Electrochemistry Product Group*" Reprinted from American Laboratory. November 1981, 31-38.
23. Youden, W.J., ANAL. CHEM. 19, 946 (1947).
24. Youden, W. J., "Statistical Methods for Chemists," Wiley, New York, 1951.
25. Linning, F. J., Mandel, J., Peterson, J. M., Ibid., 26, 1102 (1945).
26. Lark, P. D., ANAL. CHEM. 26, 1712 (1954).
27. JOHN MANDEL and FREDERIC J. LINNING, "Study of Accuracy in Chemical Analysis Using Linear Calibration Curves", ANALYTICAL CHEMISTRY, VOL. 29, No. 5, MAY 1957. 743-749.
28. Robert G. Miller, James U. Doerger, Frederick C. Kopfler, Judy Stober, and Paula Roberson, "Influence of the time of acidification after Sample Collection on the Preservation of Drinking Water for Lead Determination", Anal. Chem. 1985, 57, 1020-1023.
29. Leonore S., Arnold E., Andrew D., SAMPLING AND SAMPLE PRESERVATION METALS (3310), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 20<sup>th</sup> Edition, 1998, 3-2 – 3-3.
30. L Mart, "Prevention of Contamination and Other Accuracy Risk in Voltammetric Trace Metal Analysis of Natural Waters", Fresenius Z. Anal. Chem., 1979, 296, 350 – 357.





## X. ANEXOS

### X.1. Datos de la curva de calibración normal. Linealidad del método

Tabla No 4

Concentración de estándar en ppb	Ip en $\mu\text{A}$
10	0.00033
20	0.00068
30	0.00107
40	0.00144
50	0.00187
60	0.00230
70	0.00287

### X.2. Datos de la curva de Adición Patrón. Linealidad del método

Tabla No 5

Concentración de estándar en ppb	Ip en $\mu\text{A}$
0	2.33E-05
10	0.00034
20	0.00075
30	0.00104
40	0.0013
50	0.0016
60	0.0019
70	0.0023

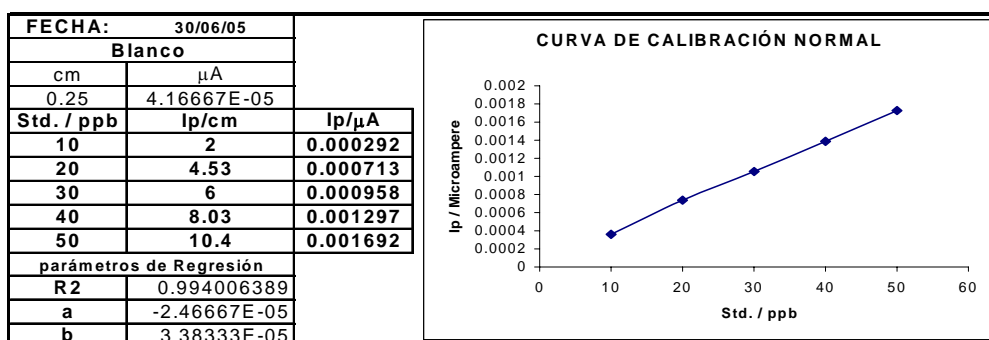
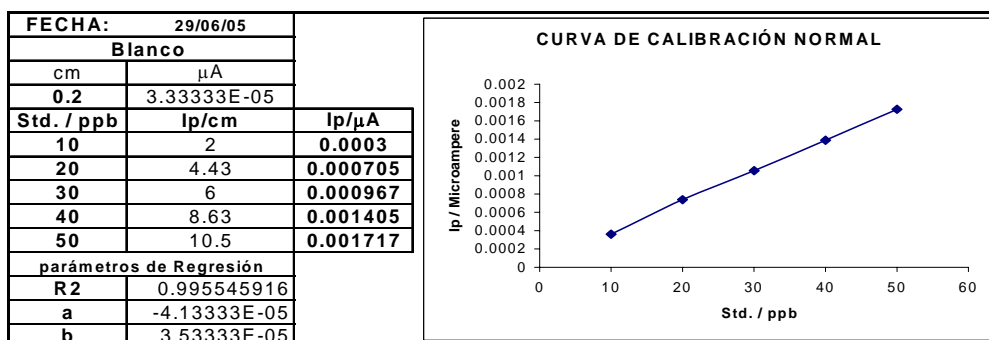
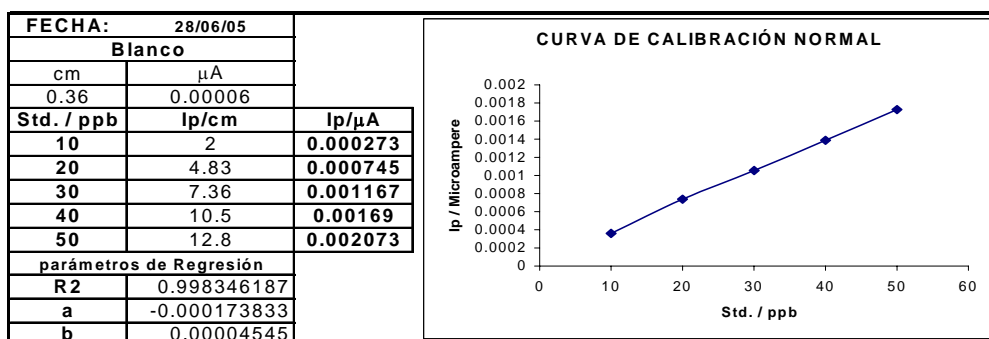
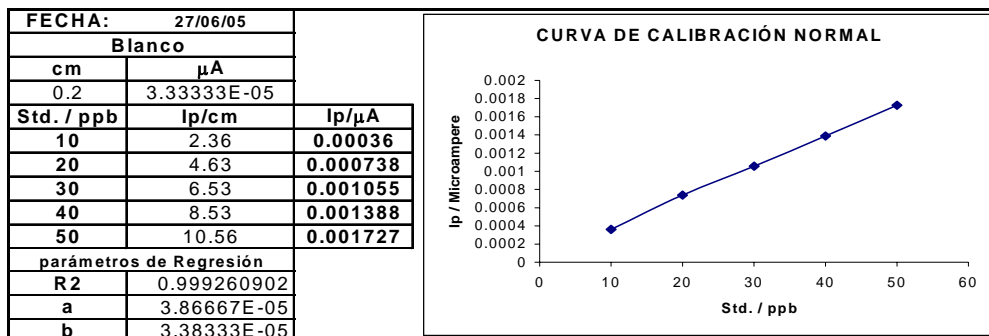


### X.3. Datos para el cálculo del Límite de Detección y Límite de Cuantificación

Lecturas del Blanco				
No Lecturas	Ip / cm	Ip / Microampere	SB / cm	0.03931392
1	0.25	4.16667E-05		
2	0.2	3.33333E-05	LD / ppb	0.39194784
3	0.3	0.00005	LC / ppb	1.19133081
4	0.25	4.16667E-05		
5	0.3	0.00005		
6	0.25	4.16667E-05	SB / Microampere	6.5523E-06
7	0.2	3.33333E-05		
8	0.3	0.00005	LD / ppb	0.39408031
9	0.25	4.16667E-05	LC / ppb	1.19781248
10	0.3	0.00005		
11	0.25	4.16667E-05		
12	0.3	0.00005		
13	0.3	0.00005		
14	0.35	5.83333E-05		
15	0.3	0.00005		
16	0.35	5.83333E-05		
17	0.35	5.83333E-05		
18	0.35	5.83333E-05		
19	0.3	0.00005		
20	0.3	0.00005		
21	0.3	0.00005		
22	0.3	0.00005		
23	0.3	0.00005		
24	0.3	0.00005		
25	0.3	0.00005		
26	0.3	0.00005		
27	0.3	0.00005		

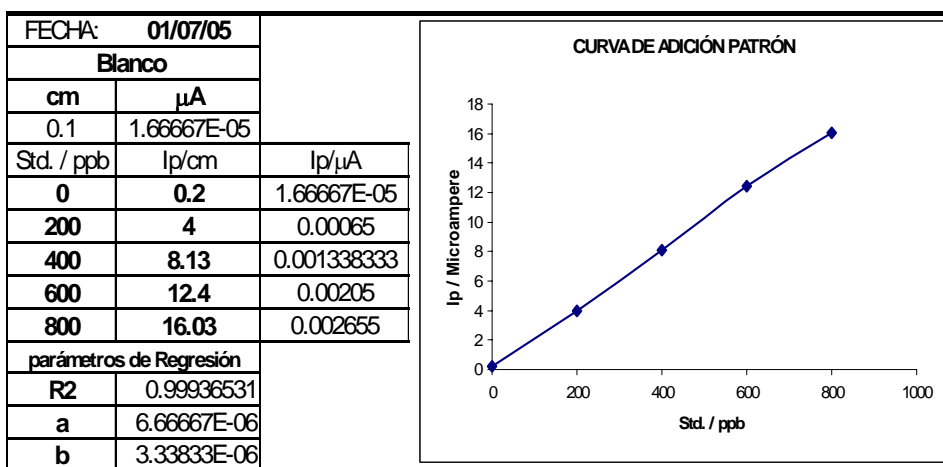
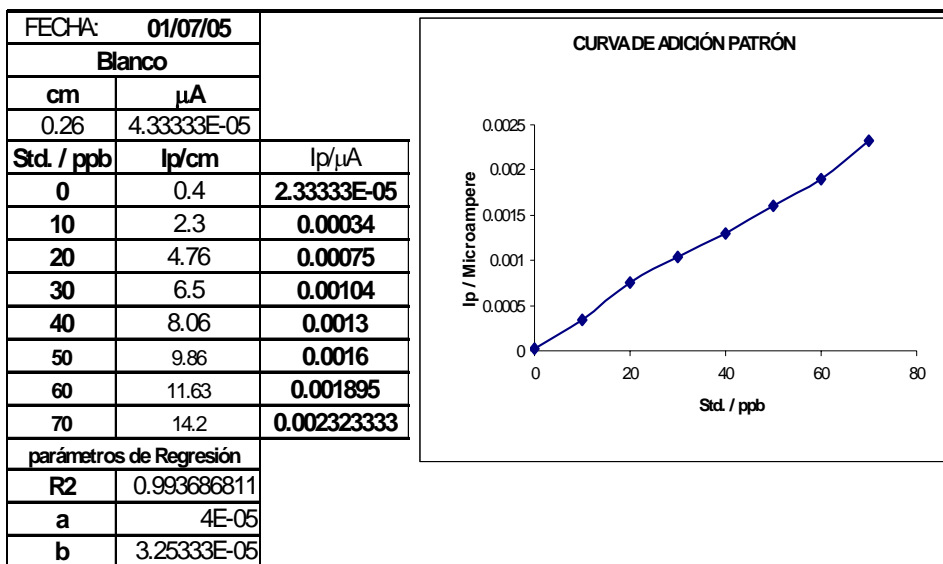
Curva de Calibración Normal		
Std Pb / ppb	Ip / cm	Ip / Microampere
0	0.25	4.16667E-05
1	0.67	0.000111667
2	1.02	0.00017
3	1.25	0.000208333
4	1.5	0.00025
5	1.95	0.000325
6	2.3	0.000383333

Intercepto	0.00004875
Pendiente	5.47024E-05
r2	0.992480258

**X.4. curvas de calibración normal**



## X.5. curvas de Adición Patrón





### X.6. Datos del estudio del efecto de las condiciones de preservación sobre la respuesta del analito.

Blanco					
	Horas				
Temperatura	24	48	72	96	120
35	<b>2.16667E-05</b>	<b>1.66667E-05</b>	<b>1.66667E-05</b>	<b>1.66667E-05</b>	<b>3.33333E-05</b>
-4	<b>1.66667E-05</b>	<b>3.33333E-05</b>	<b>1.66667E-05</b>	<b>3.33333E-05</b>	<b>1.66667E-05</b>
-10	<b>3.33333E-05</b>	<b>1.66667E-05</b>	<b>1.66667E-05</b>	<b>3.33333E-05</b>	<b>1.66667E-05</b>

muestra de agua					
	Horas				
Temperatura	24	48	72	96	120
35	<b>0.00005</b>	<b>0.00005</b>	<b>0.00005</b>	<b>6.66667E-05</b>	<b>0.00005</b>
-4	<b>0.00005</b>	<b>0.00005</b>	<b>0.00005</b>	<b>0.00005</b>	<b>3.33333E-05</b>
-10	<b>0.00005</b>	<b>8.33333E-05</b>	<b>8.33333E-05</b>	<b>6.66667E-05</b>	<b>0.00005</b>

Estandar/ 30ppb					
	Horas				
Temperatura	24	48	72	96	120
35	<b>0.00126</b>	<b>0.001416667</b>	<b>0.001333333</b>	<b>0.001333333</b>	<b>0.001233333</b>
-4	<b>0.00126</b>	<b>0.001583333</b>	<b>0.001316667</b>	<b>0.0015</b>	<b>0.001416667</b>
-10	<b>0.001243333</b>	<b>0.001333333</b>	<b>0.001333333</b>	<b>0.001216667</b>	<b>0.0016</b>

**Nota:** Los datos en negrita tienen unidades de  $\mu\text{A}$



### X.7. Resultados de los análisis realizados en muestras de agua potable de la ciudad de León y de El Viejo.

#### León

Réplicas	Muestras / Concentración de Plomo en ppb				
	1	2	3	4	5
1	1.3	1.8	1.4	1.8	1.28
2	1.29	1.81	1.38	1.78	1.29
3	1.3	1.78	1.41	1.81	1.33
<b>promedio</b>	<b>1.297</b>	<b>1.797</b>	<b>1.397</b>	<b>1.797</b>	<b>1.300</b>
<b>S</b>	<b>0.005773503</b>	<b>0.015275252</b>	<b>0.015275252</b>	<b>0.015275252</b>	<b>0.026457513</b>
<b>Intervalo de Confianza</b>	<b>0.01</b>	<b>0.04</b>	<b>0.04</b>	<b>0.04</b>	<b>0.07</b>

#### El Viejo 1

Réplicas	Concentración de Plomo en ppb				
	1	2	3	4	5
1	1.41	1.58	1.98	1.3	1.87
2	1.4	1.62	1.99	1.29	1.86
3	1.38	1.59	2.04	1.32	1.98
<b>promedio</b>	<b>1.397</b>	<b>1.597</b>	<b>2.003</b>	<b>1.303</b>	<b>1.903</b>
<b>S</b>	<b>0.015275252</b>	<b>0.02081666</b>	<b>0.032145503</b>	<b>0.015275252</b>	<b>0.066583281</b>
<b>Intervalo de Confianza</b>	<b>0.04</b>	<b>0.05</b>	<b>0.08</b>	<b>0.04</b>	<b>0.17</b>

#### El Viejo 2

Réplicas	Concentración de Plomo en ppb				
	1	2	3	4	5
1	1.77	1.23	1.3	1.88	1.41
2	1.83	1.2	1.29	1.89	1.4
3	1.79	1.18	1.3	1.92	1.39
<b>promedio</b>	<b>1.797</b>	<b>1.203</b>	<b>1.297</b>	<b>1.897</b>	<b>1.400</b>
<b>S</b>	<b>0.030550505</b>	<b>0.025166115</b>	<b>0.005773503</b>	<b>0.02081666</b>	<b>0.010000</b>
<b>Intervalo de Confianza</b>	<b>0.08</b>	<b>0.06</b>	<b>0.01</b>	<b>0.05</b>	<b>0.02</b>



### X.8. Mapa de la ubicación de la ciudad de León y el municipio del Viejo en Nicaragua



### X.9. Fotografía del sistema polarográfico utilizado durante este trabajo

