

00623
17



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**DESARROLLO Y VALIDACION DE UNA METODOLOGIA
ELECTROQUIMICA PARA DETERMINAR CROMO
HEXAVALENTE EN MUESTRAS DE MATRIZ
COMPLEJA**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A:
JOSE LUIS / CRUZ MENDIOLA



MEXICO, D.F.

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2003.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

PAGINACION DISCONTINUA

Jurado asignado:

Presidente **Prof. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ**
Vocal **Prof. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE**
Secretario **Prof. L. GERARDO MARTÍNEZ JARDINES**
1er. Suplente **Prof. ÁGUEDA ELENA CENICEROS GÓMEZ**
2º. Suplente **Prof. LUIS ANTONIO ORTÍZ FRADE**

Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía de la UNAM

Asesor: M en C. Gerardo Martínez Jardines

Supervisor técnico: M en C. Margarita Gutiérrez Ruíz

Sustentante: José Luis Cruz Mendiola

Agradecimientos

A la UNAM, por tocar mi vida (orgullosamente UNAM).

A la Facultad de Química, al Instituto de Geografía y en especial al LAFQA, por permitirme ser parte de ellos.

A la organización Alemana GTZ-México, a través de su representante Bertrán Nagel, por hacer que las cosas sucedan.

A Química Central de México, por los recursos y las facilidades otorgadas para el desarrollo de este trabajo.

A la M. en C. Margarita E Gutiérrez Ruíz, por su ejemplo de éxito y sus múltiples enseñanzas.

Al M. en C. Luis Gerardo Martínez Jardines, por su asesoría y dirección en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. José Luz González Chávez, por su asesoría y valiosos consejos en el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Bernardo Frontana Uribe, por su tiempo y valiosos consejos en el desarrollo de este trabajo.

A la M. en C. Hilda Rivas Solórzano, por el apoyo técnico en el desarrollo de este trabajo.

A todos los miembros del Lafqa en especial a la Dra. Silke Cram Heydrich por las facilidades otorgadas para la realización del presente trabajo.

Al Dr. Manuel Coronado.

Dedicatorias



Gracias Dios por haberme permitido estar aquí.

A ti Mamá, porque con tu ejemplo de amor, fe y fortaleza infinita mueves montañas.

A ti Papá, por hacerme independiente y por todos aquellos momentos de diversión.

A mis hermanos Mike, Charly, Capu, Mosco y Pitu. Por ser: "My Family men".

A Itzel, mi motorcito con mil ocho mil caballos de fuerza que me mantiene en movimiento.

A ti estelita, fugas en este mundo pero eterna en el universo, pronto nos volveremos a encontrar.

A ti amor por permitirme amar y ser amado.

Al "Rocanrol" y las tardes de bohemia con los cuates.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resumen

En el presente trabajo se presenta el desarrollo y validación de una técnica polarográfica para determinar cromo hexavalente en diferentes matrices ambientales, tales como: suelos, extractos de suelos, residuos sólidos, lodos, sedimentos, aguas contaminadas, etc.

La técnica propuesta pretende aplicarse directamente a dos casos: el primero de ellos es para el análisis de muestras que provienen de un proceso de estabilización de cromo hexavalente a su forma trivalente. Este proceso incorpora un residuo adicional principalmente compuesto por materia orgánica, compuestos de azufre y ácido sulfúrico. Para este caso específico resulta imposible eliminar un ennegrecimiento en la muestra, que interfiere en su análisis por UV-visible.

La segunda aplicación inmediata de la metodología propuesta es su inclusión como método alternativo para cuantificar cromo hexavalente dentro de la norma oficial mexicana.

El trabajo se dividió en dos partes, la primera de ellas fue el desarrollo del método. Esta etapa incluyó la evaluación de los diferentes métodos empleados para la preparación de la muestra, reportados en la literatura. Así mismo abarca el desarrollo de la metodología de análisis donde se optimizaron las diferentes variables que afectan la medición. Se encontró que las mejores condiciones a los análisis de Cr (VI) por polarografía diferencial de pulsos, en cuanto sensibilidad se refiere son: como electrolito soporte una solución amortiguadora de NH_4OH 0.1 M, NH_4Cl 0.1 M [1:1], con una amplitud de pulso de -100 mV y a una velocidad de barrido de 10 mV por segundo.

La segunda etapa, consistió en la validación de la metodología propuesta, donde se obtuvo un método específico para cromo hexavalente, con un límite de detección del método de 0.001 ppm en solución y se estableció como límite de cuantificación 0.003 ppm. El método presenta un error del 10 %, principalmente debido a efectos de matriz y tiene recobros aproximados del 85%.

Índice

Resumen	i
Introducción	1
Objetivos	3
I. MARCO TEÓRICO	4
1.1 Generalidades del cromo	4
1.2 Propiedades químicas del cromo	5
1.3 Toxicidad	7
1.4 Electroquímica analítica	8
1.4.1 Métodos electroanalíticos	8
1.4.2 Voltamperometría	9
1.4.2.1 Principio	9
1.4.2.2 Técnicas polarográficas	12
1.4.2.3 Polarografía de corriente directa (PCD)	12
1.4.2.4 Polarografía diferencial de pulsos (PDP)	13
1.5 Validación de métodos analíticos	16
1.5.1 Confirmación de la identidad y de la selectividad/especificidad	16
1.5.2 Límite de detección	17
1.5.3 Límite de cuantificación	18
1.5.4 Intervalo de trabajo e intervalo lineal	19
1.5.5 Exactitud	20
1.5.6 Veracidad	20
1.5.7 Interpretación de las mediciones del sesgo	21

1.5.8 Precisión	22
1.5.9 Repetibilidad, reproducibilidad	23
1.5.10 Incertidumbre de medición	23
1.5.11 Sensibilidad	24
1.5.12 Recuperación	25
II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	26
2.1 Equipo y reactivos	26
2.2 Tratamiento de la Muestra	28
2.2.1 Extracción tipo CRETI	28
2.2.2 Extracción alcalina EPA	29
2.2.3 Extracción mecánica	29
2.3 Desarrollo analítico	29
2.3.1 Electrolito soporte	30
2.3.1.1 Hidróxido de sodio	30
2.3.1.2 Yoduro de potasio	31
2.3.1.3 Sulfato de sodio	31
2.3.1.4 Solución amortiguadora de amonio / amoniaco	31
2.3.2 Amplitud de pulso	32
2.3.3 Velocidad de barrido	32
2.3.4 Paso de potencial	33
2.4 Validación	33
2.4.1 Calificación del equipo	33
2.4.2 Parámetros de desempeño	34

2.4.2.1 Confirmación de la identidad y de la selectividad / especificidad	34
2.4.2.2 Límite de detección	34
2.4.2.3 Límite de cuantificación	35
2.4.2.4 Intervalo de trabajo e intervalo lineal	35
2.4.2.5 Exactitud.	35
2.4.2.6 Precisión de la: repetibilidad y reproducibilidad	35
2.4.2.7 Incertidumbre de medición	36
2.4.2.8 Sensibilidad	36
2.4.2.9 Recuperación	36
III. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	37
3.1 Tratamiento de la muestra	37
3.2 Desarrollo analítico	39
3.2.1 Parámetros polarográficos	39
3.2.1.1 Electrolito soporte	40
3.2.1.1.1 Estudio con electrolito hidróxido de sodio	41
3.2.1.1.2 Estudio con electrolito yoduro de potasio	45
3.2.1.1.3 Estudio con electrolito sulfato de sodio	50
3.2.1.1.4 Estudio de electrolito amonio / amoniaco	52
3.2.1.1.5 Selección de electrolito soporte	57
3.2.1.2 Amplitud de pulso	58
3.2.1.3 Velocidad de barrido	60
3.2.1.4 Paso de potencial	63

3.2.1.5 Interferencias con potencial similar de electroactividad al de Cr (VI)	66
3.2.2 Selección de parámetros polarográficos para el método de Cr (VI)	66
3.3 Validación	68
3.3.1 Calificación del instrumento	68
3.3.1.1 Respuesta electrónica del instrumento	68
3.3.1.2 Verificación de la calibración del instrumento	70
3.3.2 Parámetros de desempeño	71
3.3.2.1 Confirmación de la identidad y de la selectividad / especificidad	71
3.3.2.2 Límite de detección	73
3.3.2.3 Límite de cuantificación	75
3.3.2.4 Intervalo de trabajo e intervalo lineal	75
3.3.2.5 Exactitud	77
3.3.2.6 Precisión de la: repetibilidad y reproducibilidad	78
3.3.2.7 Incertidumbre de medición	79
3.3.2.8 Sensibilidad	80
3.3.2.9 Recuperación	81
IV. CONCLUSIONES	83
V. BIBLIOGRAFÍA	85
VI. Anexo. Protocolo de método para determinar cromo hexavalente	88

Introducción

El cromo en sus dos estados de oxidación se utiliza en diversos procesos industriales, por tanto, puede estar presente en las aguas residuales y en residuos sólidos de dichas industrias.

El estado hexavalente es tóxico para los humanos y en general para cualquier organismo vivo. La dosis letal para la mayoría de los mamíferos es de 1 a 5 ppm [14, 16, 20].

En México la concentración de cromo hexavalente en residuos se encuentra normada [17]. Esto resulta de vital importancia debido a sus características tóxicas. Por consiguiente el análisis de cromo tiene que ser apropiado al tipo de residuo para que genere resultados confiables que puedan ser empleados en la toma de decisiones.

El análisis de cromo hexavalente en líquidos se lleva a cabo de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM 052 [19]. El método descrito en la Norma se basa en la reacción de óxido reducción del cromo hexavalente y la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido, generando cromo trivalente y la 1,5-difenilcarbazona. Esta reacción forma un complejo que presenta un color violeta característico [25], que permite su cuantificación espectrofotométrica a 540 nm, permitiendo de manera indirecta determinar la concentración de cromo hexavalente.

A pesar de las ventajas de este método, en general el análisis por espectrofotometría UV-Visible tiene limitaciones cuando se aplica al estudio de matrices complejas, tales como suelos, residuos peligrosos y aguas residuales, entre otras. Esto se debe a los diferentes componentes de la muestra que no hayan sido eliminados en la etapa de preparación y que potencialmente puedan causar interferencias en el desarrollo del color.

Las técnicas electroanalíticas como la polarografía permiten el análisis de muestras con el mínimo de preparación previa. Esta ventaja sobre otras técnicas de análisis permite que se puedan aplicar en el estudio de analitos en presencia de compuestos difíciles de separar de su matriz original y que por lo general causan interferencias cuando se utilizan técnicas convencionales.

Por otra parte, la validación de cualquier metodología analítica permite un alto grado de confiabilidad en los resultados analíticos; estos a su vez influyen de manera determinante en la toma de decisiones para clasificar un residuo como peligroso o no peligroso.

De esta manera, en el presente trabajo se propone el desarrollo y validación de una metodología por polarografía diferencial de pulsos, para las determinaciones de Cr (VI), en muestras de matriz compleja como son suelos, lodos, extractos de residuos peligrosos, aguas contaminadas y en específico para una muestra que proviene de un proceso de estabilización de cromo hexavalente, rico en ácido sulfúrico y materia orgánica. La ventaja de esta técnica son la selectividad y sensibilidad, además de la aplicación a prácticamente cualquier tipo de matriz, así como también, costos competitivos comparados con las técnicas convencionales.

Objetivos

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar y validar una metodología para determinar cromo hexavalente en niveles por debajo de la legislación vigente en materia de residuos tóxicos (5 mg/L en el lixiviado), por la técnica de polarografía diferencial de pulsos (PDP).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Estudio de las metodologías de extracción de Cr (VI)
- II. Estudio de los siguientes electrolitos soporte en función de la señal de Cr (VI).
 - i. Hidróxido de potasio
 - ii. Yoduro de potasio
 - iii. Sulfato de sodio
 - iv. Solución amortiguadora de amonio/amoniaco
- III. Estudio de los siguientes parámetros polarográficos en función de la señal de Cr (VI).
 - i. Amplitud de pulso
 - ii. Velocidad de barrido
 - iii. Paso de potencial
- IV. Realizar la calificación del instrumento empleado en el desarrollo del método
- V. Realizar un ensayo de validación del método desarrollado

1 Marco Teórico

1.1 Generalidades del cromo

El Cromo (Cr) fue descubierto en 1798 por Vauquelin, que le dio su nombre derivado del griego "croma", color, por la cantidad de colores vivos que dan sus sales. El Cr. es un elemento duro, blanco, brillante, que por su densidad elevada ($7,19 \text{ g/cm}^3$ a 20°C) pertenece al grupo de los metales pesados.

La cromita FeCr_2O_4 es la única mena conocida para la obtención del cromo, la cual es un mineral que contiene cantidades variables de cromo, hierro y aluminio. Fundamentalmente es una combinación de óxido de cromo Cr_2O_3 (68 %) y óxido de hierro FeO (32 %), acompañada casi siempre con sílice, alúmina y magnesio ($\text{H}_2[\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Cr}]_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{18}$). La cromita es dura, pesada, carente de exfoliación pero con una discreta fractura plana, débilmente magnética; infusible e insoluble en los ácidos [5,11].

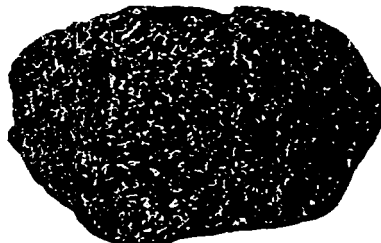


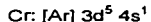
Fig. 1.1 Mineral cromita.

El contenido natural de Cr en suelos superficiales varía ampliamente y depende fuertemente del tipo de roca madre a partir de la cual se haya formado. Los histosoles ricos en materia orgánica y los suelos arenosos tienen contenidos de Cr relativamente bajos. No obstante, existen suelos que de forma natural contienen mucho más cromo. Estos suelos derivan de rocas ultramáficas o máficas muy ricas en Cr y son llamados suelos serpentinos (poco productivos para la agricultura) [11].

Las sales de cromo hexavalente Cr (VI) se utilizan ampliamente en procesos industriales del acero, pinturas, colorantes y cerámicas. Las sales de cromo trivalente Cr (III) se utilizan en la industria textil para colorantes, en la industria de la cerámica y el vidrio, en la industria curtidora y en fotografía. Por tanto el cromo en sus dos estados de oxidación, puede estar presente en las aguas residuales de dichas empresas [17,20].

1.2 Propiedades químicas del cromo

El cromo es un metal de la primera serie de transición y de la familia VI, su configuración electrónica es:



Teóricamente podría presentar estados de oxidación del 0 al VI, pero en la naturaleza se encuentra sólo en los estados III y VI, los estados I, IV, y V sólo son intermediarios de transición y el estado de oxidación II es sintético y muy reductor, por lo tanto inestable [1,6]. El Cr (III) forma complejos octaédricos muy estables como el hexaacuo Cr (III), $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

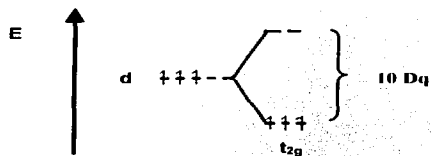
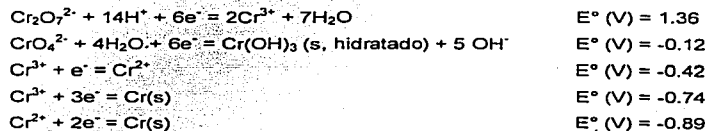


Fig. 1.2 Diagrama de modelo CC para Cr (III).

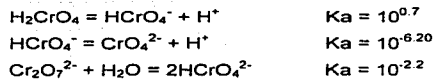
El estado de oxidación III es el más estable, lo cual se explica mediante la teoría del campo cristalino, en donde los compuestos octaédricos con tres electrones quedan en los niveles t_{2g} , que son de menor energía.

Por otra parte el estado de oxidación VI, es una especie que no presenta electrones en la capa de valencia lo que le confiere un carácter oxidante y más reactivo que el estado de oxidación III, como lo indican sus potenciales de oxidación [3]:

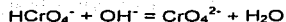
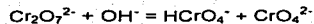


Se observa que el potencial para Cr (VI)/Cr (III) dependerá del pH, donde los equilibrios son [21]:

En medio ácido



En medio básico también ocurre que:



1.3 Toxicidad [14, 16, 20]

Las propiedades químicas de las especies de cromo, hacen que presenten diferente toxicidad. Los compuestos de Cr (VI) suelen ser más solubles y oxidantes, lo que les confieren mayor toxicidad, mientras que las sales de Cr (III) son menos solubles y además el complejo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, es cinéticamente muy estable, por lo que su reactividad es menor con ligantes de interés biológico.

El cromo (VI) es de 100-1000 veces más tóxico que el cromo (III), en ambos casos se provocan enfermedades crónicas con exposiciones prolongadas.

Si la concentración de cromo hexavalente en la atmósfera alcanza 0.01 mg/m³, aparecen irritaciones en nariz y garganta.

Una concentración de cromo hexavalente en el aire mayor de 0.05 mg/m³, y una exposición prolongada, producen daños en los tejidos nasales.

El cromo (VI) cuando se inhala en tiempos prolongados puede producir cáncer de pulmón, por ingesta produce daños gastrointestinales y neurológicos, en contacto con la piel produce quemaduras y dermatitis.

El cromo (III) es esencial para la ingesta humana en una dosis de 50 a 200 µg/d recomendada para un adulto. El cromo trivalente tiene un papel esencial en el hombre y los animales, y su presencia es muy importante en el metabolismo de la insulina pues es el regulador de tolerancia a la glucosa.

Niveles superiores a 4 mg/m³ de cromo (III) producen aumentos en la incidencia de bronquitis.

Una gran cantidad de obreros expuestos a niveles de entre 0.5 y 1.5 mg/m³ de cromo (VI), por periodos de 6 a 9 años presentaron cáncer en el sistema respiratorio.

También se han reportado daños debidos al cromo en el hígado y los riñones, así como en el sistema cardiovascular.

1.4 Electroquímica analítica

La química electroanalítica trata de los métodos analíticos cuantitativos basados en las propiedades eléctricas de una disolución del analito cuando forman parte de una celda electroquímica. Una de las principales ventajas de los métodos electroanalíticos es que permiten la especiación, por ejemplo permiten discernir entre las especies Cr (III) y Cr (VI), otra ventaja de los métodos electroanalíticos es que su instrumentación es relativamente barata.

1.4.1 Métodos electroanalíticos

Los métodos electroanalíticos se dividen en aquellos en donde la reacción tiene lugar en la interfase entre las superficies de los electrodos y la fina capa de disolución adyacente a estas superficies y en los que la reacción tiene lugar en el seno de la disolución, siendo los primeros los que tienen mayor aplicación [23].

Los métodos cuya reacción tiene lugar en la interfase, se dividen en dos categorías, en estáticos y dinámicos en función de cómo operan las celdas electroquímicas, en ausencia o presencia de corriente. Los métodos estáticos, que implican medidas potenciométricas, son de gran importancia debido a su velocidad y selectividad [23].

En los métodos dinámicos es importante el control del potencial de las celdas electroquímicas, hay de varios tipos: Potencial controlado, y de Intensidad de corriente constante, en el primero se controla el potencial de la celda mientras se lleva a cabo la medida de otras variables. Generalmente, estos métodos son sensibles y tienen intervalos dinámicos relativamente amplios (normalmente, de 10^{-3} a 10^{-8} M).

Muchos de estos procedimientos se pueden llevar a cabo con volúmenes de microlitros o incluso nanolitros de muestra. Además, se pueden alcanzar límites de detección del orden de picomoles. Dentro de los métodos dinámicos, la voltamperometría y en especial la polarografía por sus características, permiten análisis rápidos, confiables, sensibles y de bajo costo, por lo que se tratarán con mayor énfasis [2, 23].

1.4.2 Voltamperometría

Históricamente, la Voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía, descubierta por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky en 1920 [13]. La polarografía es un tipo de voltamperometría con la particularidad de que el electrodo de trabajo es un electrodo de gotas de mercurio. Fue utilizada ampliamente con fines analíticos hasta los años 60, cayendo en desuso al no poder determinar sustancias por debajo de 10^{-5} M. El resurgimiento de las técnicas voltamperométricas a partir de los 70 y sobre todo en los 80, se debe fundamentalmente al desarrollo de amplificadores y la incorporación de otros modificadores instrumentales, llegando a determinar concentraciones en el rango de 10^{-10} a 10^{-12} M [2].

1.4.2.1 Principio

Las distintas técnicas voltamperométricas que se utilizan, se caracterizan por la forma de aplicar el potencial al electrodo de trabajo y por el material usado en su construcción:

POLAROGRAFÍA. Siempre que el electrodo de trabajo sea de mercurio y además trabajar en condiciones dinámicas (electrodo de gota de mercurio EGM o DME).

VOLTAMPEROMETRÍA. Cuando el electrodo de trabajo sea sólido o si es de Hg, la superficie de trabajo permanece constante a lo largo de todo el proceso REDOX (electrodo de gota colgante de mercurio EGCM o HMDE, electrodos sólidos RDE).

El electrodo de gota de mercurio se emplea para la obtención de curvas intensidad potencial (I/E) como el polarograma mostrado en la figura 1.3.

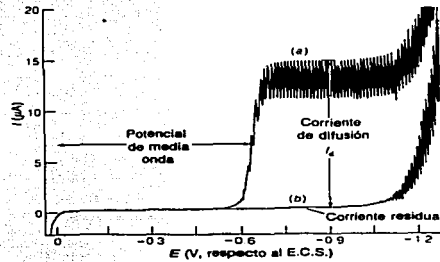


Fig. 1.3 Polarograma clásico de (a) una disolución de Cd^{2+} en 1M de HCl y (b) una disolución 1M HCl.

En polarografía, el único mecanismo de transporte de masa es por difusión. La corriente de difusión es proporcional a la concentración del analito.

La respuesta que estamos observando es la corriente eléctrica, la magnitud de ésta es proporcional a una serie de factores, entre ellos la concentración. Esto está establecido en la ecuación de Ilkovich [2]:

$$i_D = 0.627nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_0$$

i_D = corriente límite de difusión

n = número de electrones que la especie electrolizada intercambia en la reacción

F = constante de Faraday 96500C/eq

D = coeficiente de difusión de la especie electrolizada

m = velocidad de caída de la gota de mercurio en mg/s

t = periodo de caída de la gota en s

C_0 = concentración analítica de la especie electrolizada

Podemos reescribir esta ecuación como:

$$i_D = nk_D C_0$$

donde

$$k_D = 0.627FD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$$

En voltamperometría no siempre se emplea un EGM, en la mayoría de las veces se recurre a otro tipo de microelectrodos. Los más empleados son discos planos de un conductor montados a presión en unas varillas de material inerte como Teflón o Kel-F que tienen incorporado un contacto metálico.

A partir de la ecuación de Nernst se deduce una relación de la expresión del potencial impuesto como función de la corriente, para reacciones reversibles [2].

De la Ecuación de Nernst en las inmediaciones del electrodo tenemos que:

$$E = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \frac{[Ox]_e}{[Red]_e} = E^{\circ} + \frac{0.06}{n} \log \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

Expresión para el polarograma de la fig 1.4, no existe reductor en solución $C_{0ox} = 0$ y en consecuencia $i_{Dox} = 0$, la expresión para la ecuación de Nernst queda

$$E = E^{\circ}_{1/2} + \frac{0.06}{n} \log \left[\frac{i}{i_D - i} \right]$$

1.4.2.2 Técnicas polarográficas

La polarografía de barrido lineal fue el primer tipo de voltamperometría descubierto, sin embargo, la técnica ha sido mejorada [13]. Una de las principales fue medir la intensidad de corriente al final de la gota de mercurio mediante la ayuda de un martillo que desalojara la gota, dando así a la creación de la polarografía por muestreo de corriente TAST, la cual fue la antecesora de la polarografía diferencial de impulsos y de onda cuadrada, esta última se espera que remplace a la anterior.

Las principales técnicas utilizadas en polarografía son las de corriente directa y diferencial de impulsos, las cuales se comentan a continuación.

1.4.2.3 Polarografía de corriente directa (PCD)

Esta técnica consiste en aplicar un barrido lineal de potencial a velocidades bajas < 10 mV/s a un electrodo de gota de mercurio, obteniéndose un polarograma característico del sistema analizado (ver Fig. 1.3 y 1.4).

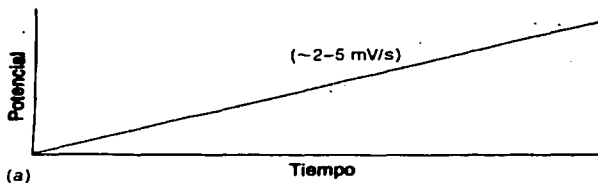


Fig. 1.4 Barrido lineal de potenciales para CD.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El polarograma está caracterizado por dos variables, el potencial de media onda $E_{1/2}$, que es la variable cualitativa y la intensidad límite i_D , que es la variable cuantitativa, que es proporcional a la concentración de la sustancia en la disolución.

El límite de sensibilidad está en 10^{-5} M debido a la corriente residual. La corriente residual es producida por impurezas en la disolución provenientes de pequeñas cantidades de oxígeno disueltas, trazas de metales en el agua destilada y contaminación del electrolito soporte, otro factor que adiciona corriente residual, es el producido en la gota de mercurio, producido por el flujo de electrones que carga las gotas de mercurio, produciendo un efecto capacitivo el cual va cambiando en función de la diferencia de potencial aplicado [2].

Las técnicas voltamperométricas modernas lo que pretenden es minimizar la corriente capacitiva con objeto de aumentar la sensibilidad.

1.4.2.4 Polarografía diferencial de pulsos (PDP)

La polarografía diferencial de pulsos en la actualidad es la técnica voltamperométrica de uso sistemático. Es una técnica que aplica sobre una rampa lineal del potencial incrementos fijos de potencial, con magnitud de 5 a 100 mV.

Cada pulso se aplica durante los últimos 60ms de vida de cada gota de mercurio, las cuales son desprendidas del capilar mediante un efecto mecánico. La corriente se mide una vez antes de aplicar el pulso y de nuevo durante los últimos 17 ms del pulso (Fig. 1.5) [2].

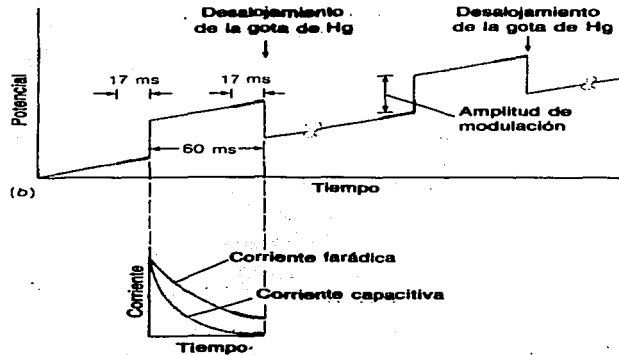


Fig. 1.5 Rampa con pulsos, donde se observan las regiones de medición y el comportamiento de las corrientes farádica y capacitiva durante cada pulso.

La intensidad registrada es la diferencia entre la intensidad al final del pulso y la intensidad antes de aplicar el pulso.

El polarógrafo sustrae la primera corriente de la segunda y grafica esta diferencia en función del potencial aplicado, obteniendo en consecuencia una señal polarográfica similar a un pico Gaussiano. El polarograma diferencial de pulsos es aproximadamente la derivada de un polarograma clásico (Fig 1.6).

La técnica DP discrimina muy bien la corriente capacitiva, llegando a niveles de detección de 10^{-8} a 10^{-9} M.

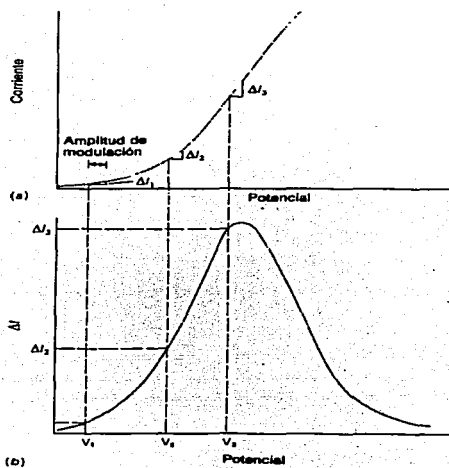


Fig. 1.6 Tratamiento polarográfico de la señal obtenida.

1.5 Validación de métodos analíticos [10]

El término validación sugiere una actividad que toma lugar después de que se ha desarrollado el procedimiento analítico de medición.

La definición que da la ISO para validación es: "Confirmación, mediante examen y presentación de evidencia objetiva, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico. (ISO 8402, vocabulary 1994)" [10]. Ello puede interpretarse para validación de método analítico como el proceso en el que se define un requisito analítico y luego se confirma que el método considerado posee características de desempeño congruentes con las exigencias de la aplicación. En ello está implícito que será necesario evaluar las capacidades de desempeño del método.

En el proceso de validación de métodos, está implícito que los estudios para determinar los parámetros de desempeño se realizan empleando equipos dentro de especificaciones, que trabajan satisfactoriamente y que están correctamente calibrados.

Los principales parámetros de desempeño de un método según EURACHEM [10] son los siguientes:

1.5.1 Confirmación de la identidad y de la selectividad/especificidad

En general se considera que los métodos analíticos consisten en una etapa de medición que puede o no ser precedida de una etapa de aislamiento. Es necesario establecer que la señal atribuible al analito, producida en la etapa de medición, o de alguna otra propiedad medida que se haya atribuido al analito, se debe solamente a dicho analito y no a la presencia de otra especie química o más aún que se deba a la casualidad. Ello es la confirmación de la identidad. Dependerá de la efectividad de la etapa de aislamiento y de la selectividad/especificidad de la etapa de medición que otros compuestos interfieran o no con la medición del analito.

La selectividad y la especificidad son medidas que valoran la confiabilidad de las mediciones en presencia de interferencias. Habrá casos en los que las interferencias químicas pueden identificarse mediante un método en particular aunque la probabilidad de encontrarlas en la práctica sea muy baja. El analista debe decidir cuando sea razonable detener la búsqueda de interferencias. Estos parámetros se aplican tanto al análisis cualitativo como cuantitativo.

Si están presentes interferencias que no pueden separarse del analito de interés o si el analista no tiene conocimiento de su existencia, entonces éstas tendrán una variedad de efectos. Dependiendo de cómo se establece la identidad del analito, las interferencias pueden inhibir la confirmación, por ejemplo, distorsionando la señal procedente del analito. También pueden tener el efecto aparente de aumentar la concentración del analito por su contribución a la señal que procede del mismo, (o por el contrario, reducirla si contribuyen con una señal negativa). Por lo general, las interferencias afectarán la pendiente de la curva de calibración de una forma diferente a la que lo hace el analito de interés, es así que la pendiente de la curva de calibración del método de adiciones puede afectar la linealidad de la curva. Este efecto puede indicar la posible presencia de una interferencia oculta, pero es de poca ayuda si la curva de calibración no es inherentemente lineal.

1.5.2 Límite de detección

Cuando las mediciones se realizan con niveles bajos del analito o de las propiedades, por ejemplo en el análisis de trazas, es importante saber cuál es la concentración mínima o el valor más bajo de la propiedad que puede detectarse confiablemente con el método. El término "límite de detección" no es aceptado de manera general.

Como término general, la ISO utiliza "valor mínimo detectable de la variable neta de estado", lo que en química se traduce como "concentración neta mínima detectable" [10]. La IUPAC es prudente en el uso de la expresión "límite de detección" y prefiere "valor (verdadero) mínimo detectable" [10].

Para fines de validación, es suficiente proporcionar una indicación del nivel en que la detección se convierte en un problema. A este respecto, por lo general es suficiente la aproximación del blanco más tres veces la desviación estándar "blanco + 3s". Cuando se especifica un límite de detección, se recomienda que el analista haga referencia al método empleado.

Obsérvese que tanto la media como la desviación estándar del blanco de la muestra dependen probablemente de la matriz de dicho blanco. Por lo tanto, el límite de detección depende de la matriz. En forma similar, cuando estos criterios se emplean para tomar decisiones importantes, la determinación de los valores relevantes de precisión debe repetirse con regularidad al igual que las características efectivas del desempeño.

1.5.3 Límite de cuantificación

De manera estricta, el "límite de cuantificación" (LC) es la más baja concentración de analito que puede determinarse con un nivel aceptable de precisión de la repetibilidad y de veracidad. También se define por diversos convenios como la concentración del analito que corresponde al valor del blanco de muestra más 5, 6 ó 10 desviaciones estándar de la media del blanco. A veces se conoce como "límite de determinación". El LC es un valor indicador que normalmente no debe emplearse en la toma de decisiones.

Obsérvese que ni el LD ni el LC representan niveles en los cuales la cuantificación es imposible. Simplemente es que la magnitud de las incertidumbres asociadas se acerca comparadamente al resultado medido en la región del LD.

1.5.4 Intervalo de trabajo e intervalo lineal

Para cualquier método cuantitativo, es necesario determinar el intervalo de concentraciones analíticas o los valores de las propiedades en los que el método puede utilizarse. Nótese que esto se refiere al intervalo de concentraciones o a los valores de las propiedades de las soluciones efectivamente medidas y no a las muestras de partida. En el valor mínimo del intervalo de concentraciones, los factores limitantes son los valores del límite de detección y/o de cuantificación. En el valor máximo del intervalo, las limitaciones quedan impuestas por varios efectos que dependen del sistema de respuesta del instrumento.

Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal en el que la señal de respuesta dependerá linealmente de la concentración del analito o del valor de la propiedad. La amplitud de este intervalo puede establecerse durante la evaluación del intervalo de trabajo. Nótese que los cálculos de regresión de por sí son insuficientes para establecer la linealidad. Para ello, una inspección visual de la curva y de los residuales puede ser suficiente; pruebas objetivas tales como la de "calidad del ajuste" son aún mejores. En general las verificaciones de linealidad requieren, por lo menos, los puntos de 10 diferentes concentraciones o valores de la propiedad.

Evaluar la amplitud del intervalo lineal y del de trabajo también será útil para establecer el grado de calibración que se requiere cuando se utiliza el método como rutina diaria. Se recomienda investigar la varianza dentro del intervalo de trabajo.

Dentro del intervalo lineal, un punto de calibración puede ser suficiente para establecer la pendiente de la curva de calibración. En el resto del intervalo de trabajo se requerirá de una calibración con múltiples puntos (de preferencia más de 6). La relación entre la respuesta del instrumento y la concentración no tiene porqué ser perfectamente lineal para que un método sea eficaz; sin embargo, la curva debe presentar repetibilidad día tras día.

Nótese que el intervalo de trabajo y el intervalo lineal pueden diferir de una matriz a otra dependiendo del efecto de las interferencias que proceden de las mismas.

1.5.5 Exactitud

La "exactitud" expresa la cercanía de un resultado con el valor verdadero (La definición ISO 3534-1 es "Cercanía en la concordancia entre el resultado de una medición y el resultado del valor de referencia aceptado") [10]. La validación de un método busca cuantificar la exactitud probable de los resultados mediante la evaluación de efectos sistemáticos y aleatorios en los mismos. Por lo tanto, se estudian los dos componentes de la exactitud: la "veracidad" y la "precisión". La "veracidad" (de un método) expresa la cercanía de la media de un conjunto de resultados (proporcionados por el método) con el valor real. La veracidad se expresa normalmente en términos de sesgo. La "precisión" es una medida de qué tan cercanos son los resultados entre sí, y por lo general, se expresa en términos de desviación estándar y/o desviación estándar relativa (% CV) que caracteriza la dispersión de los mismos. Adicionalmente una expresión cada vez más común de la exactitud es la incertidumbre de la medición.

1.5.6 Veracidad

La evaluación práctica de la veracidad depende de la comparación de los resultados promedio de un método con valores conocidos. esto es, la veracidad se evalúa con respecto a un valor de referencia (por ejemplo, un valor verdadero o un valor verdadero convencional). Se conocen dos técnicas: se compara un material caracterizado con valores de referencia o se compara con otro método caracterizado. Los valores de referencia son idealmente trazables a los estándares internacionales.

Por lo general, se considera que los materiales de referencia certificados (MRC) proporcionan valores trazables: por lo tanto, el valor de referencia es el valor certificado del MRC.

Para controlar la veracidad mediante un material de referencia, se determina la media y la desviación estándar de una serie de réplicas de la prueba y se compara con el valor caracterizado del mismo material de referencia. El material de referencia ideal es uno certificado, de matriz natural muy similar a la de las muestras de interés. Obviamente, la disponibilidad de estos materiales está limitada. Por consiguiente, los materiales de referencia para validación pueden ser:

- ⇒ preparados por inoculación de materiales comunes con materiales de referencia certificados puros o con cualquier otro material de pureza y estabilidad convenientes.
- ⇒ materiales típicos y bien caracterizados, de estabilidad controlada en el laboratorio y utilizados para el control de calidad interno.

Nota: Puede ser necesario repetir un control de veracidad cuando los materiales tienen matrices radicalmente diferentes o cuando contienen niveles de concentración de analito diferentes de aquellos inicialmente determinados.

1.5.7 Interpretación de las mediciones del sesgo

El sesgo del método proviene de los errores sistemáticos inherentes al método, cualquiera que sea el laboratorio que lo emplea. El sesgo del laboratorio se debe a los errores sistemáticos adicionales del laboratorio y a su interpretación del método. Un laboratorio aislado sólo puede estimar el sesgo combinado, sin embargo, al evaluar el sesgo, es importante conocer las convenciones en vigor para el problema por resolver. El sesgo total determinado durante la validación por un laboratorio en particular, debe entonces compararse con cualquier sesgo reportado para el método reglamentario (Fig. 1.7).

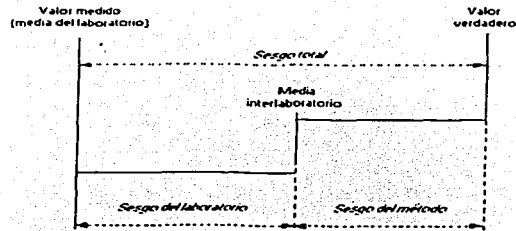


Fig. 1.7 Tipos de sesgos. Nota: El sesgo del laboratorio y el método que se muestran aquí actúan en el mismo sentido. En la realidad no es siempre el caso.

1.5.8 Precisión

La "precisión" se determina normalmente para circunstancias específicas, las cuales en la práctica pueden cambiar considerablemente. Las dos medidas de precisión más comunes son la "repetibilidad" y la "reproducibilidad". Éstas representan las dos medidas extremas de precisión que pueden obtenerse. La repetibilidad (la precisión mínima esperada) dará una idea del tipo de variabilidad esperada cuando un método es ejecutado por un solo analista, con un solo equipo, en un lapso corto, esto es, el tipo de variabilidad esperada entre resultados cuando una muestra se analiza por duplicado. Para fines comparativos, si la muestra se analiza en varios laboratorios entonces se emplea una medición de precisión más significativa, conocida como reproducibilidad (es la mayor medida de precisión normalmente encontrada, aunque excluye formalmente la variación con respecto al tiempo). Puede ser que alguna medida intermedia tenga mayor utilidad en casos particulares: es el caso de la precisión medida entre diferentes analistas, en intervalos de tiempo prolongados, en un mismo laboratorio. Esto se conoce a veces como "precisión intermedia"; sin embargo, las

condiciones exactas deben especificarse. Generalmente, la precisión se expresa en términos de desviación estándar o de desviación estándar relativa.

1.5.9 Repetibilidad, reproducibilidad

Repetibilidad.

De la desviación estándar de la repetibilidad σ_r o S_r , es conveniente calcular el "límite de repetibilidad 'r", que le permite al analista decidir si la diferencia entre el análisis por duplicado de una muestra, realizado en condiciones de repetibilidad, es significativa.

Reproducibilidad.

De la desviación estándar de la reproducibilidad σ_R o S_R , es apropiado calcular el límite de reproducibilidad "R ", que le permite al analista decidir si la diferencia entre el análisis de duplicados, realizado en condiciones de reproducibilidad, es significativa.

1.5.10 Incertidumbre de medición

Una discusión detallada sobre la incertidumbre rebasa el alcance de este trabajo. La incertidumbre de medición es un parámetro único (es habitualmente una desviación estándar o un intervalo de confianza) que expresa el intervalo posible de valores, con base en el resultado de la medición. La estimación de la incertidumbre de medición toma en consideración todos los efectos conocidos que influyen en el resultado; las incertidumbres asociadas con cada efecto se combinan de acuerdo con procedimientos bien establecidos.

Una estimación de la incertidumbre en química analítica debe tomar en consideración:

- ⇒ la precisión total a largo plazo del método
- ⇒ el sesgo y su incertidumbre, que incluya la incertidumbre estadística involucrada en las mediciones del sesgo y la incertidumbre del material de

referencia o del método. Podría ser necesario mejorar la estimación cuando se detecte un sesgo que se deja sin corregir.

- ⇒ las incertidumbres de calibración sólo se requiere verificarlas puesto que la mayoría de las incertidumbres de calibración de los equipos son insignificantes en comparación con la precisión total y la incertidumbre sobre el sesgo.
- ⇒ además de lo anterior, cualquier efecto significativo influyente. Por ejemplo los intervalos de temperatura o de tiempo permitidos por el método pueden no haber sido examinados con detalle en los estudios de validación y puede ser necesario tomar su efecto en consideración. Dichos efectos pueden cuantificarse mediante estudios de robustez.

Cuando la contribución de efectos individuales sea importante, por ejemplo en los laboratorios de calibración, será necesario considerar por separado las contribuciones individuales de todos los efectos.

Como sujeto a consideraciones adicionales de los efectos fuera del alcance de una prueba en colaboración, nótese que la desviación estándar de la reproducibilidad constituye un estimador práctico de la incertidumbre de medición, siempre que el sesgo del laboratorio, medido con materiales apropiados, sea pequeño en comparación con la desviación estándar de la reproducibilidad, que la precisión de la reproducibilidad interna sea comparable con la repetibilidad del método normalizado y que la precisión intermedia del laboratorio no sea mayor que el valor publicado de la desviación estándar de la reproducibilidad.

1.5.11 Sensibilidad

Es esencialmente el gradiente de la curva de respuesta, esto es, el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del analito. Cuando se ha establecido que la respuesta es lineal en función de la concentración, esto es, dentro del intervalo lineal del método, y que la ordenada al origen de la curva de respuesta se ha determinado, la sensibilidad es un parámetro que vale la pena calcular y emplear en fórmulas para cuantificación. A

veces, la sensibilidad se emplea para referirse al límite de detección pero de forma general este uso no se aprueba

1.5.12 Recuperación

Los métodos analíticos no siempre miden la totalidad del analito de interés presente en la muestra. Los analitos pueden estar presentes en varias formas en las muestras y no todas son de interés para el analista. Por lo anterior, el método puede diseñarse intencionalmente para determinar solamente una forma particular del analito. Sin embargo, la imposibilidad para determinar la totalidad del analito presente puede indicar un problema inherente en el método. De cualquier forma, es necesario evaluar la eficiencia del método para detectar la totalidad del analito presente y de esta manera evidenciar la eficiencia del método.

Puesto que generalmente no se conoce la cantidad de un analito en particular que se encuentra en una porción de prueba, es difícil tener la certeza del éxito del método para extraer dicho analito de la matriz. Una opción para determinar la eficiencia de extracción consiste en incorporar el analito en porciones de prueba a varias concentraciones, luego extraerlo de dichas porciones de prueba fortificadas y determinar la concentración del analito en cada una de ellas. El problema inherente con esta práctica es que el analito que se introduce de esta manera no se encuentra probablemente retenido con la misma fuerza que él que se encuentra naturalmente presente en la matriz de la porción de prueba. Por lo tanto, la técnica dará una idea exageradamente alta de la eficiencia de la extracción, sin embargo, es la forma más común para determinar la eficiencia de recuperación y se reconoce como una forma aceptable de hacerlo aunque debe tenerse presente el inconveniente de la técnica. Como alternativa, es posible efectuar estudios de recuperación con materiales de referencia apropiados cuando se dispone de ellos. Siempre que éstos se hayan obtenido por caracterización de materiales naturales en lugar de sintéticos en los que el analito haya sido incorporado.

II Metodología experimental

El presente trabajo se desarrolló en las siguientes etapas experimentales:

- Tratamiento de la muestra para su análisis.
- Desarrollo analítico, en donde se optimizó la metodología analítica estudiando las principales variables polarográficas para el fin propuesto.
- Validación, en donde se evaluaron los parámetros de desempeño del método.

2.1 Equipo y reactivos

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

Equipo

- ✓ Polarógrafo Stand VA 694 con procesador de datos VA 693 de Metrohm, equipado con: graficador, electrodo goteante de mercurio, electrodo auxiliar de alambre de platino, electrodo de referencia Ag/AgCl o ECS con interfase cerámica (Vycor).
- ✓ Balanza analítica Sartorius Mod R2000D con precisión de 0.1mg.

Materiales

- ✓ Material volumétrico clase A con certificado o en su caso calibrado.
- ✓ Micropipetas con certificado o en su caso calibradas.

Reactivos y soluciones

Todos los productos químicos usados en este método fueron grado reactivo analítico, a menos que se indique otro grado.

- ✓ Estándar espectrofotométrico de Cr (VI) a 1000 ppm del CENAM (Lote 007)
- ✓ Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$). Merck.

- ✓ Agua tipo II (ASTM D1193). El agua se monitorió eventualmente para detectar impurezas.
- ✓ Nitrógeno (gas), grado 4.8. Praxair.
- ✓ Hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH). Merck.
- ✓ Hidróxido de sodio (NaOH). Merck.
- ✓ Ácido acético glacial, ($\text{CH}_3\text{-COOH}$). Merck.
- ✓ Cloruro de amonio (NH_4Cl). Merck.
- ✓ Ácido nítrico concentrado (HNO_3). Merck.
- ✓ Cloruro de magnesio (MgCl_2). Merck.
- ✓ Disolución amortiguadora de fosfatos pH 7. Merck.
- ✓ Disolución madre de cromo (VI) 1000 ppm. Se secó aproximadamente 2g de dicromato de potasio en horno a 105°C por 4 horas, se dejó enfriar en desecador a temperatura ambiente, se pesó con precisión 282.8mg de dicromato de potasio, se disolvió con agua y por último se aforó a 100mL, 1mL de esta disolución es equivalente a 1000 ppm de Cr (VI).
- ✓ Disolución estándar de cromo (VI) **A**, 100 $\mu\text{g/mL}$. Se transfirió una alícuota de 10 mL de la disolución madre de cromo (VI) 1000 ppm a un matraz volumétrico de 100 mL y se llevó a la marca de aforo con agua tipo II.
- ✓ Disolución estándar de cromo (VI) **B**, 10 $\mu\text{g/mL}$. Se transfirió una alícuota de 10 mL de la disolución estándar de cromo (VI) **A**, 100 $\mu\text{g/mL}$ a un matraz volumétrico de 100 mL y se llevó a la marca de aforo con agua tipo II.
- ✓ Disolución estándar de cromo (VI) **C**, 1.0 $\mu\text{g/mL}$. Se transfirió una alícuota de 10 mL de la disolución estándar de cromo (VI) **B**, 10 $\mu\text{g/mL}$ a un matraz volumétrico de 100 mL y se llevó a la marca de aforo con agua tipo II.

- ✓ Electrolito amoniacal, 2.5 N. Se disolvió 33.3 g de NH_4Cl en 150 mL de agua tipo II, posteriormente se le adicionaron 42.2 mL de NH_4OH concentrado. Finalmente esta solución se transfirió a un matraz volumétrico de 250 mL y se llevó a la marca de aforo con agua tipo II.
- ✓ Disolución de ácido nítrico al 10 % (v/v), en agua tipo II.
- ✓ Disolución de NaOH 1N, 4 g en 100 mL de agua tipo II.
- ✓ Disolución de NaOH 2N, 8 g en 100 mL de agua tipo II.
- ✓ Disolución extractora de acetatos (CRETI). Se añaden 5.7 ml de ácido acético glacial a 500 ml de agua desionizada a la cual se le adicionan 64.3 ml de NaOH 1N y se lleva a la marca de aforo en un matraz volumétrico de un litro, el pH de este reactivo es de 4.93 ± 0.05 .
- ✓ Disolución digestora alcalina. Se disuelven 20 g de NaOH con 30 g de Na_2CO_3 y se aforan a 1 L, el pH de esta solución es mayor a 11.5.

2.2 Tratamiento de la muestra

En el siguiente estudio se realizaron tres tipos de extracción del analito, a las cuales, se les determinó Cr (VI) con técnicas polarográficas

2.2.1 Extracción tipo CRET I (NOM-CRP-002-ECOL)

Se pesaron 2.5 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 100 mL de capacidad y se le adicionó 50 mL de la disolución extractora de acetatos [16].

Se colocó el matraz en un equipo de agitación rotatorio, el cual se hizo girar a 30 ± 2 RPM durante 18 ± 2 horas, a temperatura ambiente ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) [16]. Después de la extracción, se separó el material por medio de filtración en sus componentes líquido y sólido en el recipiente de extracción, a través de un filtro de fibra de vidrio nuevo.

Al extracto obtenido se aforó a 100 mL y se le determinó la cantidad de Cr (VI) mediante polarografía diferencial de pulsos.

2.2.2 Extracción alcalina (EPA METHOD 3060A)

Se pesaron 2.5 g de muestra en un matraz de digestión de 100 mL de capacidad y se le adicionó 50 mL de una solución digestora alcalina [7].

La muestra, se digirió por un lapso de 60 minutos a $90 \pm 5^\circ \text{C}$ [7]. La muestra digerida se filtró a través de un filtro de fibra de vidrio nuevo y se transfirió a un matraz volumétrico de 100 mL y se llevó a la marca de aforo.

Se le determinó la cantidad de Cr (VI) mediante polarografía diferencial de pulsos.

2.2.3 Extracción mecánica

Se pesaron 2.5 g de muestra en un matraz aforado de 100 mL de capacidad y se le adicionaron 50 mL de agua tipo II.

Este procedimiento de extracción se desarrolló mediante agitación mecánica con ayuda de un equipo tipo "Bortex", por un periodo de 1 minuto.

Después de este tratamiento la muestra se separó mediante filtración con ayuda de papel filtro del No. 4, la solución obtenida se transfirió a un matraz volumétrico de 100 mL y se llevó a la marca de aforo con agua tipo II.

Esta disolución se analizó mediante polarografía diferencial de pulsos, con la finalidad de determinar la cantidad de Cr (VI) extraída de la muestra.

2.3 Desarrollo analítico

Los siguientes experimentos, se desarrollaron bajo las siguientes condiciones de trabajo polarográficas.

Modo:	Diferencial de pulsos
Electrodos:	DME (Electrodo goteante de mercurio) como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y de platino como electrodo auxiliar.
Velocidad de barrido:	10 mv/seg.
Amplitud de pulso:	-50 mV a menos que se mencione lo contrario.
Tiempo de goteo :	1 seg a menos que se mencione lo contrario.

Tiempo de deaeración: 150 seg en el proceso inicial y 30 seg. entre adiciones.

Nota: Una descripción detallada del procedimiento de una determinación polarográfica se encuentra en el punto 8 del anexo.

Se estudiaron los siguientes parámetros polarográficos:

2.3.1 Electrolito soporte

Se estudió la señal para los siguientes electrolitos inorgánicos:

2.3.1.1 Hidróxido de sodio, NaOH. Se prepararon 10 mL de diferentes disoluciones de electrolito soporte NaOH en el seno de la celda polarográfica. Además de aplicar el programa de trabajo descrito en 2.3, se aplicó el siguiente programa de potencial.

Co. de electrolito soporte: 0.5M, 1M y 1.5 M de NaOH.

Potencial inicial: -0.50 V vs. Ag/AgCl.

Potencial final: -1.20 V vs. Ag/AgCl.

A estas disoluciones posteriormente se les realizó una adición de estándar de Cr (VI) para que las soluciones antes mencionadas tuvieran una concentración de 0.05 ppm de Cr (VI), y se aplicó el programa de trabajo descrito anteriormente.

También se desarrolló otro experimento donde se realizó una adición de estándar de Cr (VI), para que la solución de electrolito NaOH 1.0 M, en la celda polarográfica tuviera una concentración de 0.1 ppm de Cr (VI), y se aplicó el programa de trabajo descrito anteriormente.

2.3.1.2 Yoduro de potasio, KI. Se prepararon 10 mL de diferentes disoluciones de electrolito soporte KI en el seno de la celda polarográfica. Además de aplicar el programa de trabajo descrito en 2.3, se aplicó el siguiente programa de potencial.

Co. de electrolito soporte: 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M y 0.5 M de KI.
 Potencial inicial: -0.10 V vs. Ag/AgCl.
 Potencial final: -0.60 V vs. Ag/AgCl.

Posteriormente, a estas disoluciones se les realizó una adición de estándar de Cr (VI) para que las soluciones antes mencionadas tuvieran una concentración de 0.05 ppm de Cr (VI), y se aplicó el programa de trabajo descrito anteriormente.

2.3.1.3 Sulfato de sodio, Na₂SO₄. Se prepararon 10 mL de diferentes disoluciones de electrolito soporte Na₂SO₄ en el seno de la celda polarográfica. Además de aplicar el programa de trabajo descrito en 2.3, se aplicó el siguiente potencial.

Co. de electrolito soporte: 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M y 1.5 M de Na₂SO₄.
 Potencial inicial: -0.00 V vs. Ag/AgCl.
 Potencial final: -0.60 V vs. Ag/AgCl.

Posteriormente, a estas disoluciones se les realizó una adición de estándar de Cr (VI) para que las soluciones antes mencionadas tuvieran una concentración de 0.05 ppm de Cr (VI), y se aplicó el programa de trabajo descrito anteriormente.

2.3.1.4 Solución amortiguadora amonio/amoniaco, NH₄OH/NH₄Cl. Se prepararon 10 mL de diferentes disoluciones de electrolito soporte NH₄OH/NH₄Cl en el seno de la celda polarográfica. Además de aplicar el programa de trabajo descrito en 2.3, se aplicó el siguiente potencial.

Co. de electrolito soporte: 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M y 2.0 M de NaOH.

Potencial inicial: -0.10 V vs. Ag/AgCl.

Potencial final: -0.60 V vs. Ag/AgCl.

Posteriormente, a estas disoluciones se les realizó una adición de estándar de Cr (VI) para que las soluciones antes mencionadas tuvieran una concentración de 0.05 ppm de Cr (VI), y se aplicó el programa de trabajo descrito anteriormente.

2.3.2 Amplitud de pulso

Se prepararon 10 mL de electrolito soporte $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ en el seno de la celda polarográfica, a esta disolución se le adicionó una alícuota de estándar de Cr (VI) para que la solución antes mencionada tuviera una concentración de 0.05 ppm de Cr (VI). Se estudió la señal polarográfica variando la amplitud de pulso de -20 mV a -100 mV, en incrementos de 20 mV. Además de aplicar el programa de trabajo descrito en 2.3, se aplicó el siguiente potencial.

Potencial inicial: -0.10 V vs. Ag/AgCl.

Potencial final: -0.60 V vs. Ag/AgCl.

2.3.3 Velocidad de barrido

Se prepararon 10 mL de electrolito soporte $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ en el seno de la celda polarográfica, a esta disolución se le adicionó una alícuota de estándar de Cr (VI) para que la solución antes mencionada tuviera una concentración de 0.05 ppm de Cr (VI). Se estudió la señal polarográfica variando la velocidad de barrido de 1 mV/s hasta 30 mV/s, en velocidades de 5 mV/s, 10 mV/s, 15 mV/s, 20 mV/s y 33 mV/s. Además de aplicar el programa de trabajo descrito en 2.3, se aplicó el siguiente potencial.

Potencial inicial: -0.10 V vs. Ag/AgCl.

Potencial final: -0.60 V vs. Ag/AgCl.

2.3.4 Paso de potencial

Se prepararon 10 mL de electrolito soporte $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ en el seno de la celda polarográfica, a esta disolución se le adicionó una alícuota de estándar de Cr (VI) para que la solución antes mencionada tuviera una concentración de 0.05 ppm de Cr (VI). Se estudió la señal polarográfica variando el paso de potencial de 2 mV/s hasta 12 mV/s. Además de aplicar el programa de trabajo descrito en 2.3, se aplicó el siguiente potencial.

Potencial inicial: -0.10 V vs. Ag/AgCl.
Potencial final: -0.60 V vs. Ag/AgCl.

2.4 Validación

Como primer paso para la validación del método, se procedió a la verificación de la calibración del instrumento, enseguida se verificaron los parámetros de desempeño del método.

2.4.1 Calificación del equipo

La calificación del equipo se realizó mediante el procedimiento de verificación de la calibración de equipo, propuesta por el fabricante (TEST694.mth), que consta de verificar que el equipo esté trabajando en sus componentes electrónicos correctamente. Se verificó este procedimiento una vez por cuatro semanas.

Por otra parte, también se verifica la calibración mediante la determinación de un estándar certificado de 1g/L de Pb (II) (TESTPb.mth), el cual es cuantificado por adición estándar. Esta última prueba se determinó por un periodo de 40 días durante la validación.

Con los datos generados se realizó una carta control para verificar el desempeño del instrumento.

2.4.2 Parámetros de desempeño

Se validó la metodología analítica, verificando los siguientes parámetros de desempeño:

2.4.2.1 Confirmación de la identidad y de la selectividad / especificidad

Se determinó mediante la verificación de un estándar certificado de Cr (VI). Se preparó una disolución de Cr (VI) a 0.05 ppm en la celda polarográfica y se determinó su señal en electrolito amoniacal 0.1 M. Se verificó la selectividad/especificidad con Cu (II) y Pb (II) mediante la lectura de sus respectivas señales en concentraciones de 0.05 ppm en electrolito soporte amoniacal 0.1 M y bajo las condiciones establecidas para el método. Además se realizó una prueba de identificación a la gota con difenilcarbocida.

2.4.2.2 Límite de detección

Se determinó a partir de 7 blancos de muestra fortificados en el nivel de concentración más bajo aceptable (0.03 ppm), midiendo una vez cada uno, en electrolito soporte amoniacal 0.1 M y bajo las condiciones establecidas para el método.

El nivel de concentración más bajo aceptable se determinó según el capítulo primero de la EPA [9], a partir de 7 blancos adicionados en el nivel más bajo de la curva estándar, multiplicado por 5 la desviación estándar.

2.4.2.3 Límite de cuantificación

Se determinó preparando 7 alícuotas del blanco fortificadas de muestra para 7 concentraciones del analito cercanas al límite de detección, en electrolito soporte amoniacal 0.1 M y bajo las condiciones establecidas para el método.

2.4.2.4 Intervalo de trabajo e intervalo lineal

Se determinó visualmente en un blanco de muestra al que se le fue adicionando alícuotas de Cr (VI) hasta una concentración de 0.3 ppm.

Por otra parte, se preparó el blanco de muestra fortificado en 6 concentraciones más el blanco, se determinó en electrolito soporte amoniacal 0.1 M y bajo las condiciones establecidas para el método.

2.4.2.5 Exactitud

Se analizó el blanco adicionado con 0.02 ppm de Cr (VI), 10 veces y cuantificado por el método de adición estándar, realizando tres adiciones de 0.01 ppm. En electrolito soporte amoniacal 0.1 M y bajo las condiciones establecidas para el método.

2.4.2.6 Precisión de la:

Repetibilidad. Un mismo analista, en un solo equipo, el mismo laboratorio, en corto intervalo de tiempo analizó 10 muestras fortificadas en el intervalo de trabajo. Se determinó en electrolito soporte amoniacal 0.1 M y bajo las condiciones establecidas para el método.

Reproducibilidad. Se recopilaron 5 réplicas independientes con diferentes analistas, mismo equipo y mismo laboratorio. Se determinó en electrolito soporte amoniacal 0.1 M y bajo las condiciones establecidas para el método.

2.4.2.7 Incertidumbre de medición

Se determinó calculándose el intervalo de confianza de la exactitud del método.

2.4.2.8 Sensibilidad

La sensibilidad se determinó mediante la construcción de 3 curvas de calibración en el intervalo de trabajo. Se determinó en electrolito soporte amoniacal 0.1 M y bajo las condiciones establecidas para el método.

2.4.2.9 Recuperación

Se determinaron seis réplicas de una muestra problema. Esta muestra se fortificó por otra parte con estándar certificado de Cr (VI) adicionando 0.02 ppm de este estándar. Se determinó en electrolito soporte amoniacal 0.1 M y bajo las condiciones establecidas para el método.

III Resultados, análisis y discusión

3.1 Tratamiento de la muestra

El tratamiento de muestras para el análisis de cromo hexavalente se puede realizar mediante diferentes procedimientos; los cuales se encuentran disponibles en la literatura [7,9,18]. La elección del método de preparación depende del propósito de estudio.

Por ejemplo, la normatividad mexicana referente a niveles permisibles de contaminantes en lixiviados [18], cuyo objetivo es verificar la cantidad de elementos tóxicos potencialmente lixiviables, propone una extracción mediante una solución amortiguadora de acetatos de pH 4.93 ± 0.05 con agitación mecánica por aproximadamente 18 horas y temperatura ambiente. En principio, este procedimiento simula las condiciones ambientales que provocarían la lixiviación de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT's). De esta manera solamente las especies solubles de los diferentes contaminantes, bajo las condiciones descritas, estarían presentes en el lixiviado.

En el presente estudio se trabajó con una muestra de un residuo de cromo, siguiendo esta metodología y posteriormente se analizó el contenido de cromo hexavalente. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.1.

Por otra parte, la EPA propone una extracción alcalina con un extractante a pH 11.5 con agitación mecánica de una hora y a temperatura aproximada de 95 °C [7]. El objetivo de esta metodología es obtener el cromo hexavalente total de la matriz en estudio. Al igual que el caso anterior, se prepararon extractos siguiendo esta otra metodología y posteriormente se analizó cromo hexavalente. Los resultados se presentan en la tabla 3.1.

Finalmente se trabajó con una metodología cuyo propósito es obtener el cromo disponible con agua destilada y agitación mecánica por 5 minutos. El objetivo de esta metodología es evaluar de manera rápida y aproximada la concentración de cromo (VI) soluble. Se prepararon extractos siguiendo esta metodología.

Los resultados obtenidos con esta metodología se incluyen en la tabla 3.1. La siguiente tabla (3.1), muestra que se obtienen mayores concentraciones de Cr (VI) con la extracción alcalina, lo cual muestra que el residuo contiene una pequeña cantidad de Cr (VI) insoluble o muy absorbido, sin embargo, la mayor cantidad de este compuesto está en forma soluble, lo cual lo demuestran los resultados por extracción tipo CRETJ. Por otra parte, se observó que en la extracción de Cr (VI) con ayuda de agitación mecánica (Bortex), los resultados obtenidos son menores en comparación con los métodos de extracción anteriores esto se debe a que solo se determina el Cr (VI) que esta en forma soluble, discriminando el Cr (VI) absorbido, sin embargo, este tipo de extracción tiene como ventajas que el tiempo de extracción es corto y el tratamiento de la muestra es mínimo.

Muestra/Método (%)	EPA 3060A	NOM 052	Agitación Mecánica
1	0.5416	0.4895	0.4502
2	0.5205	0.4718	0.4219
3	0.5389	0.4932	0.4354
promedio	0.5337	0.4848	0.4358
Des Std	0.0094	0.0093	0.0116
% CV	1.76	1.93	2.65

Tabla 3.1 Concentración de Cr (VI), para una muestra con diferentes tratamientos de extracción.

Cabe mencionar, que se trató de determinar la concentración de Cr (VI) en la muestra, mediante su introducción directa a la celda de análisis. Los resultados obtenidos son valores poco exactos y poco reproducibles. Esto se debe a que la muestra es un residuo que uno de sus componentes tiene un compuesto con

propiedades surfactantes, lo cual provoca problemas en la adsorción del Cr (VI) en la gota de mercurio.

En este trabajo, para fines de validación del método se decidió utilizar el método EPA 3060A [7], extracción alcalina de cromo hexavalente, el cual permite obtener resultados sobre el Cr (VI) en forma soluble, adsorbida y precipitada, en muestras de suelos, sedimentos, lodos y materiales residuales similares.

3.2 Desarrollo analítico

Los análisis de cromo hexavalente se pueden realizar mediante múltiples técnicas (UV-VIS, HPLC acoplada EAA, cromatografía iónica, etc.) [1, 4, 19, 22, 25], sin embargo por la simplicidad de las técnicas voltamperométricas, bajo costo y buenos límites de detección, en este trabajo se desarrolló un método por polarografía diferencial de pulsos.

Con fines prácticos el desarrollo del método se separó de la parte de preparación de la muestra. El método se desarrolló con un estándar preparado en el laboratorio con material grado reactivo, el cual fue trazado con un estándar certificado por el Centro Nacional de Metrología (CENAM).

El desarrollo del método consistió en la optimización de diferentes parámetros que influyen de manera determinante en la cuantificación de Cr (VI). El objetivo principal fue establecer un método sencillo y eficaz que permita determinar Cr (VI) en concentraciones menores a 5 ppm, límite establecido por la norma mexicana NOM 052 [17].

3.2.1 Parámetros polarográficos

El diseño de experimentos necesarios para la optimización del método se llevó a cabo a partir de un diagrama de causa y efecto (Fig. 3.1).

Una vez identificados estos parámetros fueron evaluados, variando uno a la vez y manteniendo constantes a los demás, para obtener la mejor señal; cabe mencionar que un proceso de desarrollo de un método y su validación, es un proceso dinámico y no está restringido a un procedimiento estricto.

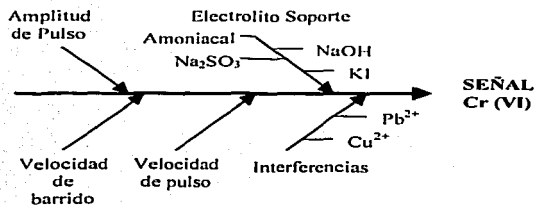


Fig. 3.1 Diagrama de causa y efecto sobre los parámetros polarográficos.

3.2.1.1 Electrolito soporte

El método EPA 7198 [8] Chromium Hexavalent (diferential pulse polarography), propone los siguientes electrolitos soporte para la determinación de cromo hexavalente:

Electrolito Soporte	Potencial de pico E/ECS(V)
1 M NaOH	-0.85
1M Piridina, 1 M NaOH	-1.48
1 M NH ₄ OH, 1 M NH ₄ Cl	-0.36
0.1 M NH ₄ OH, 0.1 M (NH ₄) ₂ Tartrato	-0.24
0.2 M KCl, 0.3 M Trietanolamina, pH 9	-0.28
1 M Na ₂ SO ₄	-0.23
0.1 M NH ₄ OH, 0.1 M NH ₄ Cl	-0.25

Tabla 3.2 Electrolitos propuestos por Método EPA 7198 para la determinación de Cr (VI).

En el presente estudio se trabajó con NaOH, KCl, Na₂SO₄ y NH₄OH/ NH₄Cl 1:1 (buffer amoniacal). Resulta más fácil tratar los residuos generados por este tipo de electrolitos en comparación con los electrolitos de naturaleza orgánica que además de ser más tóxicos tienen un mayor impacto al medio ambiente.

Las condiciones de trabajo para esta serie de experimentos se realizan en condiciones polarográficas estándar, es decir, a una velocidad, intensidad y amplitud de corriente medias, según lo recomienda el proveedor del equipo para el desarrollo de nuevos métodos. Con base en esto se evaluaron los diferentes electrolitos, utilizando las siguientes condiciones de trabajo polarográficas.

Modo:	Diferencial de pulsos
Electrodos:	DME (Electrodo goteante de mercurio) como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y de platino como electrodo auxiliar.
Velocidad de barrido:	10 mv/seg.
Amplitud de pulso:	-50 mV
Tiempo de goteo :	1 seg.
Tiempo de deaeración:	240 seg. En el proceso inicial y 30 seg. entre adiciones.

Y donde se varió la concentración y el potencial inicial y final, dependiendo del electrolito.

3.2.1.1.1 Estudio con electrolito hidróxido de sodio, NaOH

Como primer punto se estudia las disoluciones de NaOH como electrolito soporte.

A. Carvajal [4] reporta que el potencial de media onda para Cr (VI) es de -0.84 V, en una disolución de NaOH 1 M como electrolito soporte, este dato coincide con el reportado por el método EPA 7198 [8].

Con base en esto se planteó hacer experimentos con concentraciones 0.5M, 1M y 1.5M de NaOH en una ventana de electroactividad de -0.50V a -1.20V vs. Ag/AgCl.

En la siguiente gráfica (Fig. 3.2), se observa el perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito NaOH. En la gráfica se observa una señal en -900 mV para cada uno de los perfiles, con una intensidad de -1.96 nA , -3.4 nA y -4.8 nA , respectivamente, las cuales se propone que se deben a impurezas naturales del reactivo, debido a que conforme aumenta la concentración del reactivo aumenta el tamaño de la señal, cabe mencionar que se trata de un reactivo analítico y no de uno de alta pureza.

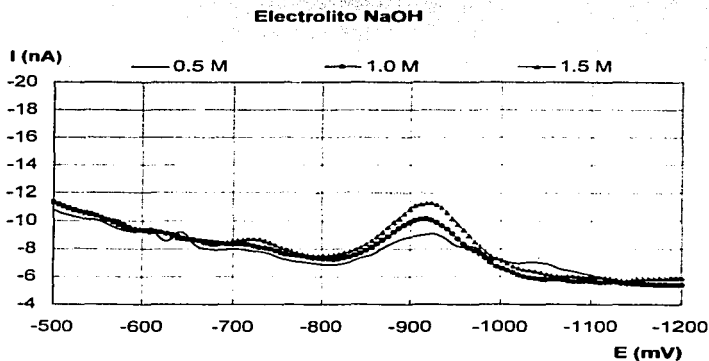


Fig. 3.2 Perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito soporte NaOH, en concentraciones 0.5 M, 1.0 M, y 1.5 M.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta señal es una interferencia para la señal de Cr (VI), según el dato reportado por A. Carvajal [4]. Esto se verificó al adicionar una alícuota de Cr (VI) a la celda polarográfica que contenía NaOH 1M. Este comportamiento se puede observar en las figuras 3.3 y 3.4.

En la siguiente gráfica (Fig. 3.3) se observa el perfil polarográfico del electrolito NaOH, al cual se le adicionó 0.05 ppm de Cr (VI), donde para las condiciones dadas no se logró obtener un pico bien resuelto, lo cual se observa en la gráfica al obtenerse prácticamente la misma señal en electrolitos 1 M y 1.5 M. También, se observa que la señal se ensancha para una adición de 0.05 ppm de Cr (VI) en concentración de electrolito 1.5 M de NaOH.

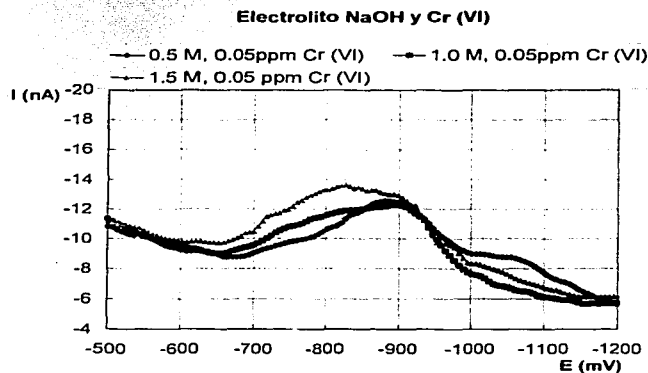


Fig. 3.3 Perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito soporte NaOH, a Co. de NaOH de 0.05 M, 1M y 1.5M con la adición de 0.05 ppm de Cr(VI).

En la siguiente gráfica (Fig. 3.4) se observa el comportamiento de la señal en electrolito soporte NaOH 1M y una adición en la celda polarográfica de estándar de Cr (VI) a 0.1 ppm, donde se observa que la señal empieza a definirse con mejor claridad, sin embargo, la señal de Cr (VI) se suma a la señal proveniente del electrolito.

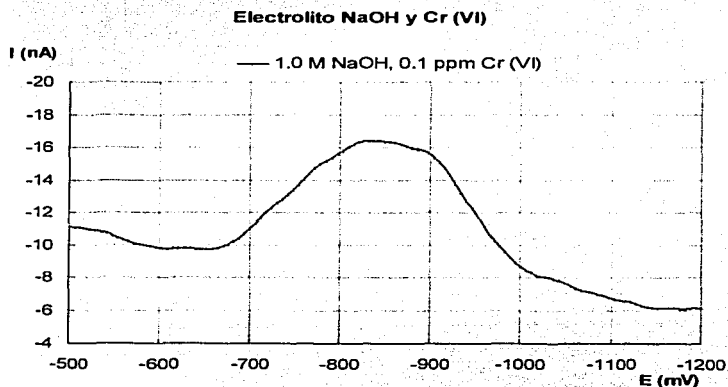


Fig. 3.4 Perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito soporte NaOH, a Co. de NaOH de 0.05 M, 1M y 1.5M con la adición de 0.05 ppm de Cr (VI).

Es interesante comparar estos resultados con los publicados por Sawyer [24]; donde establece límites de detección para Cr (VI) de $1 \times 10^{-7} \text{M}$ mientras que resultados preliminares para este estudio, se obtiene que 0.1 ppm de Cr (VI) corresponde a una concentración de $1.9 \times 10^{-6} \text{M}$ de Cr (VI), donde podemos intuir, que se podría alcanzar este límite de detección optimizando otras variables polarográficas, pero como se comentó anteriormente, se fue analizando solo una variable a la vez. Sin embargo, por otra parte A. Carvajal [4] y J. Golimowski [12], sugieren que las disoluciones de NaOH 1M se utilice como electrolito soporte para el análisis de Cr (VI) en concentraciones superiores a 50 ppm.

Por lo comentado anteriormente y por los resultados obtenidos, un método con electrolito soporte NaOH, sería apropiado para concentraciones mayores a 0.1 ppm de Cr (VI), donde se observa que a partir de esta concentración comienza a definirse la señal. Se intuye que sería posible mejorar la sensibilidad variando las demás variables polarográficas, tomando en cuenta que, para mejorar los límites de detección se tendría que utilizar NaOH de mayor pureza.

3.2.1.1.2 Estudio con electrolito yoduro de potasio, KI

Los electrolitos como el KCl y KI son frecuentemente utilizados debido a que sus iones son estables en un intervalo amplio de potencial

EPA [8] reporta que, en una disolución de KCl 0.2 M, Trietanolamina 0.3 M, pH 9 como electrolito soporte, el potencial de media onda para Cr (VI) es de -0.28 V , mientras que A. Carvajal [4], reporta que, en una disolución de KCl 1 M como electrolito soporte, el potencial de media onda para Cr (VI) es de -0.37 V . Con base en esta información, se planteó hacer experimentos con soluciones diluidas de KI esperando encontrar una respuesta análoga al KCl, y por la disponibilidad de electrolito KI en el laboratorio.

El gráfico de la figura 3.4 muestra el perfil polarográfico del dominio de electroactividad, para las concentraciones 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M y 0.5 M de KI.

Como se puede observar, no presenta interferencias en el intervalo donde aparece la señal del Cr (VI) que es alrededor de -0.28 V. Sin embargo, se observa una pendiente en la corriente que empieza de -300 a -400 V, dependiendo de la concentración del electrolito. Conforme va disminuyendo la concentración del electrolito de 0.5 M a 0.01 M se observan cambios en la corriente.

Este hecho afecta de manera significativa la cuantificación de Cr(VI), ya que esta pendiente interfiere con la señal, ocasionando una confusión en la integración de la señal, esto debido al procedimiento en que se integran los picos por polarografía diferencial de pulsos, (ver Fig. 1.6).

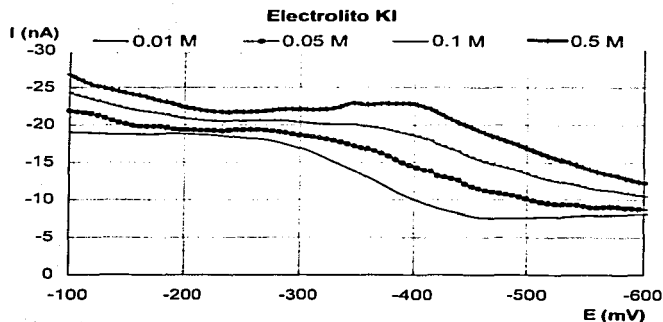


Fig. 3.5 Perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito soporte KI, las gráficas corresponden a Co. de KI de 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M y 0.5 M, la gráfica más delgada y la primera de abajo hacia arriba corresponde a 0.01 M, donde ascendentemente aumenta la concentración hasta llegar a la gráfica más gruesa que corresponde a 0.5 M.

Es factible que este efecto se disminuya al amortiguar el pH mediante la trietanolamina, sin embargo como se mencionó anteriormente uno de los objetivos de la metodología analítica es evitar generar residuos orgánicos.

Por otra parte, los gráficos mostrados en la figura 3.5, muestran el perfil polarográfico de electrolito soporte KI, para concentraciones de 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M y 0.5 M, con una adición de 0.05 ppm de Cr (VI), en donde se obtienen respectivamente las siguientes corrientes: -18.0 nA, -9.6 nA, -4.1 nA y -1.6 nA

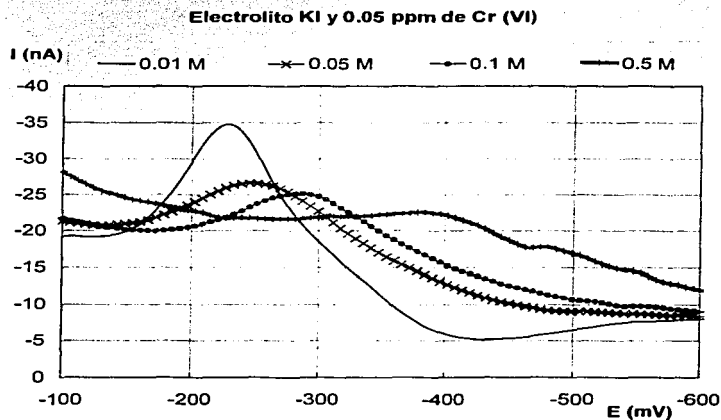


Fig. 3.6 Perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito soporte KI, al cual se le adicionó 0.05 ppm de Cr (VI), las gráficas corresponden a Co. de KI de 0.01M, 0.05M, 0.1M y 0.5M, la gráfica más delgada corresponde a 0.01M y la más gruesa a 0.5M, con un comportamiento análogo a la Fig. 3.5.

Cabe destacar que a concentraciones menores de electrolito, la obtención de la altura de los picos se vuelve algo subjetiva, debido a que el determinar la base del pico es a criterio, como lo muestra la gráfica anterior (Fig. 3.6), también es posible que exista una suma en la señal debida a la integración de la pendiente que se muestra en la gráfica de la Fig. 3.5.

El gráfico del dominio de electroactividad (Fig. 3.5), muestra que la concentración ideal de electrolito se encuentra entre 0.1 M y 0.5 M donde se aprecia aproximadamente una ventana amplia y estable desde -0.2 V hasta -0.4 V, sin embargo en la gráfica donde se realizó la adición de Cr (VI) (Fig. 3.6) muestra que son las de menor sensibilidad.

Se observa que la mejor señal se obtiene a concentraciones bajas de electrolito; no obstante, este electrolito está constituido por una de las sales más estables y comunes presentes en la mayoría de las matrices, por lo que controlar la concentración de los iones a niveles de 0.01 M a 0.05 M en solución no sería tan sencillo, lo cual conllevaría a utilizar alícuotas de muestra pequeñas, esto implicaría tener problemas de reproducibilidad y de incertidumbres.

Sin embargo, se puede proponer que para muestras donde se tenga la información que contienen este electrolito intrínseco en su matriz se analicen mediante la técnica de adición estándar, sin olvidar que un aumento en la concentración del electrolito disminuye la sensibilidad del método.

También, se debe tomar en cuenta que iones yoduro reaccionan con el Cr (VI) a pH ácido, por lo que este electrolito está condicionado a muestras neutras o básicas, así como también, aquellas que hayan tenido un tratamiento de digestión alcalina. El diagrama de la figura 3.7 muestra el diagrama de variación de especies para Cr (VI)/Cr (III), donde se ilustra este comportamiento, donde la reacción oxidación-reducción entre el Cr (VI) y el ión yoduro ocurren a pH mayor a 5.5.

De otra forma, se tendría que utilizar la trietanolamina para poder amortiguar el pH a 9, como lo recomienda EPA [8]. Sin embargo, en este estudio no se utilizaron sustancias orgánicas.

Por otra parte, se observa que la señal de Cr (VI) aumenta inversamente proporcional a la concentración de electrolito, este fenómeno se debe a que a menores concentraciones de electrolito existe una menor competencia, entre el analito y los iones del electrolito, por ocupar la superficie del electrodo de gota de mercurio. Y a concentraciones elevadas de electrolito en comparación con la concentración del analito la competencia por ocupar la superficie del electrodo es muy grande, lo que ocasiona una baja sensibilidad hacia el analito.

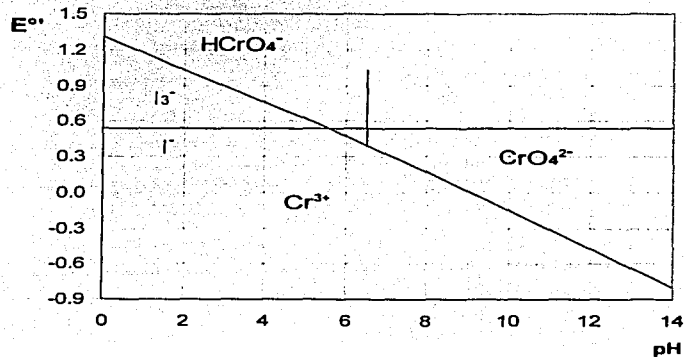


Fig. 3.7 Diagrama de variación de especies para Cr (VI)/Cr (III) en concentraciones menores a 10^{-2} M, donde la reducción de Cr (VI) por el yoduro ocurre a pH mayores a 5.5.

3.2.1.1.3 Estudio con electrolito sulfato de sodio, Na_2SO_4

El electrolito Na_2SO_4 también es frecuentemente utilizado debido a que sus iones son estables en un intervalo amplio de potencial para reducciones, esta característica lo hace una buena alternativa de electrolito soporte en el desarrollo de nuevos métodos electroquímicos.

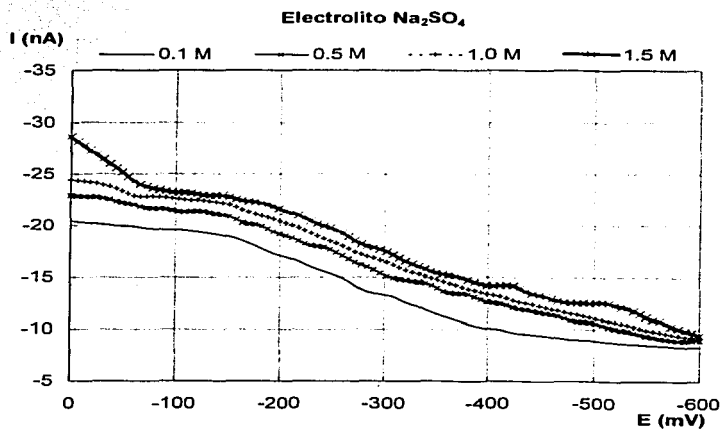


Fig. 3.8 Perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito soporte Na_2SO_4 , las gráficas corresponden a Co. de Na_2SO_4 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M y 1.5 M, la gráfica más delgada corresponde a 0.1 M y la más gruesa a 1.5 M.

EPA [8], reporta que en una disolución de Na_2SO_4 1.0 M como electrolito soporte, el potencial de media onda para Cr (VI) es de -0.23 V, con base en este dato, se planteó hacer experimentos con soluciones diluidas de Na_2SO_4 cercanas a esta molaridad

La gráfica de la figura 3.8 muestra el perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito Na_2SO_4 , para las concentraciones 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, donde se puede observar que no existe interferencia en la zona de electroactividad para la señal de Cr (VI).

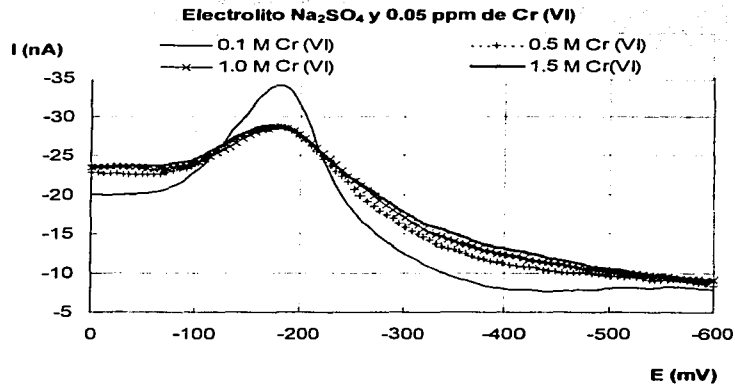


Fig. 3.9 Perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito soporte Na_2SO_4 , las gráficas corresponden a Co. de Na_2SO_4 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M y 1.5 M, a las cuales se les adicionó una alícuota de 0.05 ppm de Cr (VI). La gráfica más delgada corresponde a 0.1 M y la más gruesa a 1.5 M.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la gráfica siguiente (Fig. 3.9), se muestra la señal obtenida con una adición de 0.05 ppm estándar de Cr (VI) para las concentraciones 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M, de electrolito soporte.

Donde se obtienen las siguientes corrientes respectivamente, -21.33, -17.74, -10.09, -9.675 y -8.417. Las mejores señales se obtienen a concentraciones bajas en sulfatos, cercanas a Na_2SO_4 0.1 M.

El electrolito de sulfato de sodio presenta una de las mejores alternativas; sin embargo, los mejores resultados en cuanto a sensibilidad se refiere, se dan a concentraciones bajas de electrolito donde el pH es más vulnerable a cambios debido a su bajo nivel de amortiguamiento. En muestras reales resulta común que existan sulfatos. Por ejemplo, la muestra de interés para el desarrollo del método proviene de un proceso el cual utiliza H_2SO_4 , por lo que la concentración de sulfatos es alta.

De esta manera el uso de este electrolito se recomienda para el análisis de matrices con concentraciones bajas de sulfatos. Por ejemplo, en el análisis de agua potable o pluviales, se podría analizar el contenido de Cr (VI) *in situ* sólo añadiendo el electrolito, obteniendo muy buena sensibilidad debido a que la muestra no se tendría que diluir. Los análisis realizados con este electrolito, en las condiciones mencionadas, pueden alcanzar límites de detección de trazas.

3.2.1.1.4 Estudio con electrolito amonio/amoniaco, $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$

Por último se estudian las soluciones de electrolito amoniacal, $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ [1:1].

A. Carvajal [4], reporta que el potencial de media onda para Cr (VI) es de -0.27 V, en una disolución de 1 M NH_4Cl , 1M NH_4OH [1:1] como electrolito soporte. Este dato es semejante con el reportado por EPA [8], que reporta potencial de media onda para Cr (VI) de -0.36 V para concentraciones de buffer amoniacal 1M y reporta un potencial de media onda para Cr (VI) de -0.25 V para concentraciones de electrolito amoniacal de 0.1M. Con base en estos resultados

se planteó hacer experimentos con concentraciones de electrolito amoniacal entre 0.01 M y 2.0 M, para encontrar la mejor respuesta.

Los gráficos de la figura 3.10, muestran el perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito amoniacal en concentraciones de 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 1.5 M y 2.0 M.

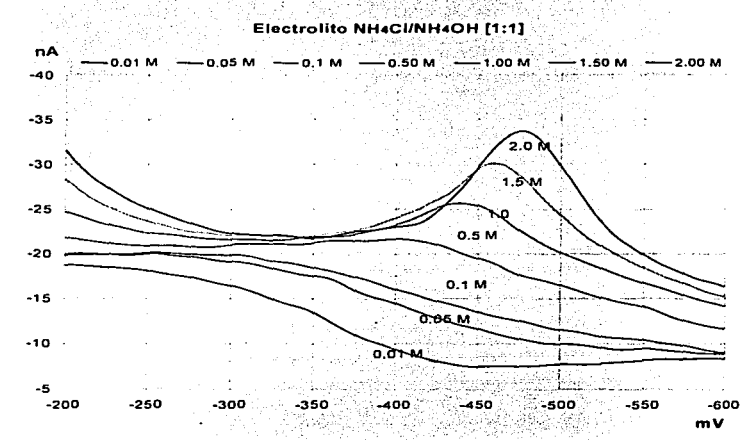


Fig. 3.10 Perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito soporte amoniacal, las graficas corresponden a Co. de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ [1:1] de 0.01 M hasta 2.0 M.

Se observan dos comportamientos en la ventana de electroactividad, el primero, se observa para concentraciones que van de 0.01 M hasta 0.5 M, donde se puede observar en los gráficos una pendiente que comienza en -250 mV para concentraciones de electrolito 0.01 M y en -400 mV para concentraciones de 0.5 M. Estos cambios de corriente, como comentamos anteriormente para el caso de electrolito KI, presentan algunas dificultades a la hora de obtener la altura de pico, sobre todo para señales donde la pendiente es muy pronunciada, tal es el caso para la concentración de electrolito amoniacal de 0.01 M y 2.0 M.

Por otra parte, se observa un segundo comportamiento para concentraciones que van aproximadamente de 0.5 M a 2.0 M de electrolito, donde se observa que conforme aumenta la concentración del electrolito la ventana de electroactividad se va estrechando. Esto por la presencia de una señal que crece proporcionalmente a la concentración del electrolito y que se desplaza a potenciales más negativos alrededor de -400 mV a -480 mV.

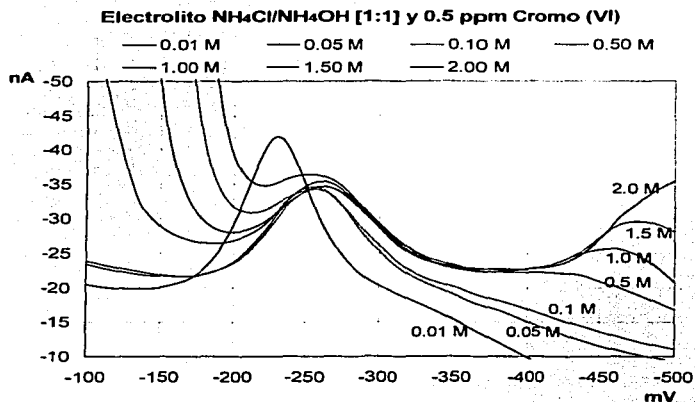


Fig. 3.11 Perfil polarográfico del dominio de electroactividad para el electrolito soporte $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ [1:1], más 0.05 ppm de Cr (VI).

La figura 3.11, muestra el perfil polarográfico del electrolito soporte en concentraciones de 0.01 M hasta 2.0 M más una adición de 0.05 ppm de Cr VI. Donde se puede observar que las señales de mejor resolución y que presentan menores problemas en la obtención de la altura de pico, son las que van de 0.05 M a 1.0 M. Por arriba de estas concentraciones la barrera de potencial comienza a estrecharse considerablemente, perdiendo sensibilidad, y por debajo la pendiente en la línea base presenta problemas a la hora de obtener la altura de pico, teniendo como consecuencia problemas de repetibilidad.

Las corrientes obtenidas se encuentran en la siguiente tabla:

Co. de electrolito	Corriente en nA	Co. de electrolito	Corriente en nA
0.01	-21.38	1.00	-8.84
0.05	-14.19	1.50	-6.79
0.10	-13.50	1.75	-6.11
0.50	-10.17	2.00	-5.32

Tabla. 3.3 Corriente en función de la concentración de electrolito soporte amoniacal.

Se observa, que la mayor sensibilidad se obtiene a bajas concentraciones, sin embargo, existe el mismo compromiso de la reproducibilidad de soluciones de baja molaridad.

En este caso, el equilibrio ácido-base de la solución mejora la repetibilidad debido a que la solución amortiguadora soporta cambios en el pH.

EPA en su método 7198 [8], menciona que el ion Cu (II) puede ser resuelto de la señal de Cr (VI) mediante concentraciones altas de electrolito amoniacal y a velocidades muy bajas de barrido de potencial, es decir, una solución de 20 ppm de Cu (II) y 2.5 ppm de Cr (VI) logran resolverse mediante una concentración de 0.5 M de electrolito a una velocidad de barrido de 2 mV/s, una amplitud de pulso de 0.5 V y un tiempo de goteo de 1 s.

Cabe mencionar, que muchos interferentes suelen formar complejos estables con el ion amonio, donde el complejo formado tendrá un potencial de media onda diferente, lo cual se ejemplifica mediante la siguiente tabla. A. Carvajal [4].

Elemento	NH ₃ /NH ₄ OH [1:1] 1 M	KI 1 M
Cromo (VI)	-0.27	-0.37
Plomo (II)	-0.46	-0.40
Cobalto (II)	-0.29	-0.23
Cobre (II)	-0.19	-0.17
Estaño (II)	-0.71	-0.42

Tabla 3.4 Potenciales de media onda en función de electrolitos soporte.

Los cuales también son factibles de separar, sin embargo las condiciones serían diferentes a las condiciones polarográficas iniciales.

3.2.1.1.5 Selección de electrolito soporte

Los anteriores experimentos muestran que la mayor sensibilidad la presentan los electrolitos a concentraciones bajas, siendo las mejores para sulfato de sodio y amoniacaal. Sin embargo se decidió descartar el electrolito a base de sulfatos debido a que la muestra es rica en sulfatos, lo que provocaría una pérdida de sensibilidad. Por otra parte, si quisiéramos tener el pH de la solución constante tendríamos que recurrir a un ácido conjugado de los sulfatos, que requiere trabajar con un pH ácido, lo que no es recomendable para la estabilidad de la muestra, como lo demuestra el diagrama de la figura 3.7.

El electrolito de yoduro de potasio presenta muy buena sensibilidad, pero en concentraciones demasiado diluidas, donde la integración de la señal no es muy reproducible.

La bibliografía reporta como electrolitos más comunes para los análisis de Cr (VI), aquellos que mantienen el pH constante, debido a que la reducción de cromo hexavalente es consumidora de protones [25]. De los anteriores casos, los que se encuentran en esta categoría son NaOH y NH₃/NH₄OH. También es común que se suela trabajar con formación de complejos los cuales también se generan

con estas dos especies [21], sin embargo los análisis con electrolito amoniaco presentaron mayor sensibilidad.

Por lo anterior, la mejor opción en la determinación de Cr (VI) es el uso de electrolito amoniaco en concentraciones de 0.05 M a 0.25 M. En el presente trabajo se decidió utilizar este electrolito a una concentración de 0.1 M la cual consideramos es la más indicada debido a que tiene una sensibilidad buena y tiene una buena estabilidad en el pH, debido a sus propiedades amortiguadoras.

Los siguientes experimentos y la validación del método se desarrolló utilizando la solución amortiguadora amonio/amoniaco como electrolito soporte a con una concentración de 0.1 M.

3.2.1.2 Amplitud de pulso

La tabla 3.5, muestra los valores de corriente obtenidas al ir incrementado el pulso de potencial en intervalos de 20 mV, en una solución de cromo hexavalente a 0.05 ppm en electrolito amoniaco 0.1 M.

AMPLITUD DE PULSO	
AP (-mV)	I (-nA)
20	5.51
40	10.52
60	14.95
80	19.85
100	22.17

Tabla. 3.5 Intensidad de corriente en función de la amplitud de pulso

En la siguiente gráfica (Fig. 3.12), se observa que existe un aumento casi-proporcional de la corriente detectada, al aumentar la magnitud de pulso, que se pierde después de 80 mV.

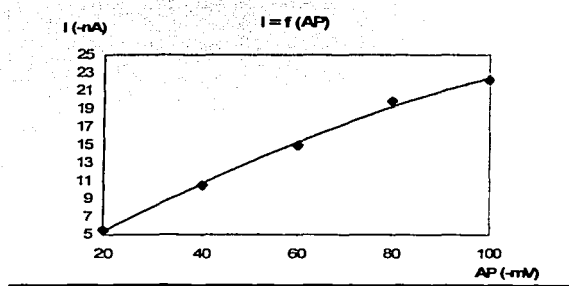


Fig. 3.12 Gráfico que muestra el comportamiento de la corriente en función de la amplitud de pulso.

Se observa en la gráfica de la figura 3.13, que a medida que se incrementa la amplitud de pulso la corriente asociada al proceso de reducción de Cr (VI) a Cr (III) aumenta, provocando un aumento en la sensibilidad. Sin embargo, también se observa que a mayor señal la resolución es menor, es decir, la gráfica más delgada de la Fig. 3.13 representa el comportamiento de un impulso de -20 nA donde se obtuvo una corriente de -5.51 nA, mientras que la gráfica con la línea más gruesa representa un impulso de -100 mV donde se obtuvo una corriente de -22.17 nA, sin embargo para el impulso de -20 mV el ancho del pico es de 100 mV, mientras que para el impulso de -100 nA el ancho del pico es del orden de 170 mV.

Esto demuestra que existe un compromiso entre la sensibilidad y el ancho de pico. Lo que implica que señales con similar potencial de media onda no se podrán diferenciar para impulsos relativamente grandes.

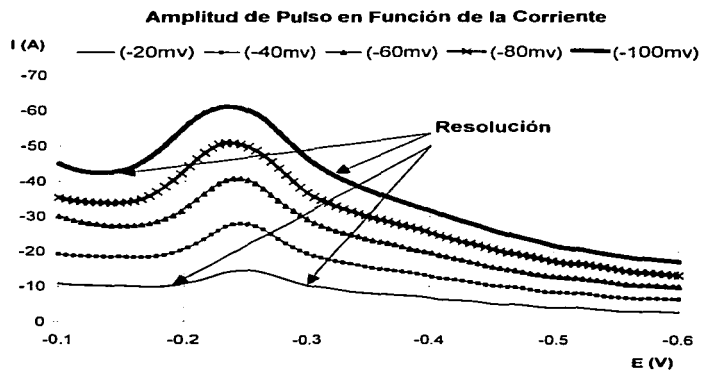


Fig. 3.13 Perfil polarográfico donde se observa el comportamiento de la señal en función de la AP.

3.2.1.3 Velocidad de barrido

La tabla 3.6, muestra las corrientes obtenidas al ir incrementado la velocidad de barrido, en incrementos de 5 mV/s, en una solución de cromo hexavalente de 0.05 ppm, en electrolito amoniacal 0.1 M.

Velocidad de Barrido	
V (mV/seg)	I (-nA)
1	34.28
5	39.66
10	25.72
15	22.09
20	19.49
33	15.46

Tabla. 3.6 Velocidad de barrido en función de la corriente

La siguiente gráfica (Fig. 3.14), muestra el comportamiento antes descrito, donde se observa que la corriente va decayendo exponencialmente conforme se incrementa la velocidad de barrido, a excepción del primer punto. Es notorio observar que a partir de 10 mV el decaimiento de la corriente es menos drástico y tiende a tomar un comportamiento asintótico.

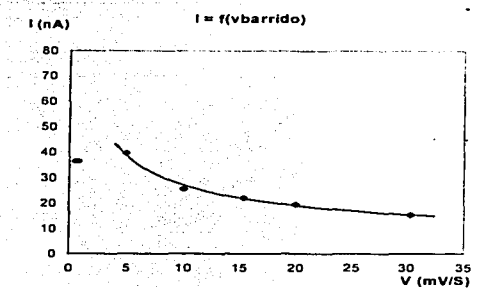


Fig. 3.14 Gráfico que muestra el comportamiento de la corriente en función de la velocidad de barrido.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por otra parte, en el siguiente gráfico (Fig. 3.15) se muestra como aumenta el ancho del pico y disminuye la señal conforme aumenta la velocidad, es decir, se pierde resolución y sensibilidad. La mejor señal se observa a 5 mV/s representada por la línea delgada, pero de un tiempo de análisis de 120 s, mientras que para 33 mV/s la señal está bastante deformada pero el análisis es de 18 s. Por lo que, nuevamente observamos un compromiso entre la sensibilidad y resolución con el tiempo de análisis, es decir, un análisis con tres réplicas en la lectura, para el primer caso duraría aproximadamente 10 minutos y para el segundo caso 4 minutos.

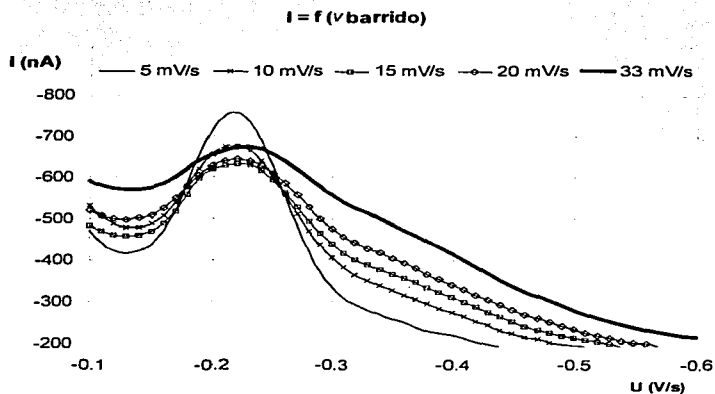


Fig. 3.15 Perfil polarográfico donde se observa el comportamiento de la señal en función de la velocidad de barrido.

3.2.1.4 Paso de potencial

En los equipos digitales el incremento de voltaje en el barrido de potencial, a diferencia de los equipos analógicos donde se hace con una pendiente como lo muestra las figuras 1.5 y 3.16(a), ocurre de manera escalonada mediante pasos de potencial como lo muestra la Fig. 3.16 (b). Donde S₁ y S₂ representan las regiones donde se mide la intensidad de corriente antes y después del pulso respectivamente (ver 1.4.2.4).

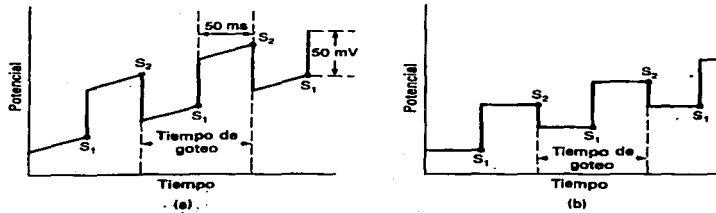


Fig. 3.16 Señales de excitación empleadas en polarografía diferencial de pulsos, la figura (a) muestra un proceso analógico y (b) muestra un tratamiento digital.

De esta manera la velocidad de barrido va a estar dada por la pendiente que generan el paso de potencial y el tiempo de proceso de la gota desde el potencial inicial hasta el potencial final dado, como lo muestra la fig. 3.17.

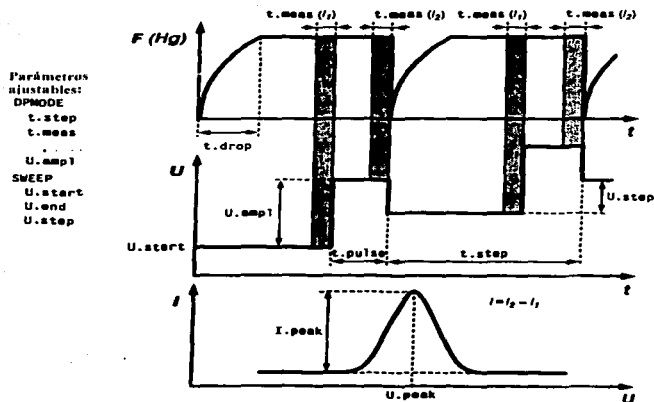


Fig. 3.17 Proceso digital empleado en polarografía diferencial de pulsos. Donde U_{step} es el paso de potencial.

La siguiente tabla 3.7, muestra las corrientes obtenidas al ir incrementado el paso de potencial (U_{step}), para 2 mV, 4 mV, 6 mV, 8 mV, 10 mV y 12 mV en donde se ajustó el tiempo del proceso de goteo (t_{step}), para obtener una velocidad de barrido constante de 10 mV/s, en una solución de cromo hexavalente de 0.05 ppm, en electrolito amoniacal 0.1 M.

Paso de Potencial	
V (mV)	I (-nA)
4	26.1
6	31.5
8	35.1
10	40.1
12	44.9

Tabla. 3.7 Paso de potencial en función de la corriente.

La siguiente gráfica (Fig. 3.18), muestra el comportamiento antes descrito, donde se observa que la corriente va aumentando proporcionalmente conforme se incrementa el paso de potencial.

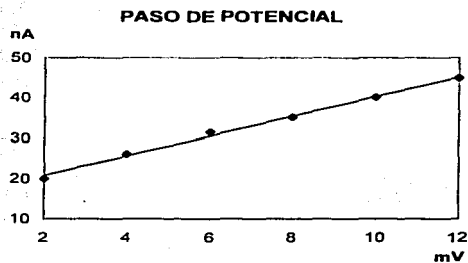


Fig. 3.18 Gráfico que muestra el comportamiento de la corriente en función del aumento del paso de potencial.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.2.1.5 Interferencias con potencial similar de electroactividad al de Cr (VI)

Del estudio anterior se intuye que las principales interferencias, serán aquellas que tengan un potencial de media onda en las cercanías del potencial del Cr (VI), donde el pico abarca una línea base aproximadamente de -150 mV a -350 mV. Los datos reportados por A. Carvajal [4] (ver tabla 3.3), muestran como principales interferentes, según las condiciones desarrolladas del método, a los cationes Cu (II), Pb (II) y Co (III). En el caso de sospecha que existan interferentes en la matriz, la cuantificación de la muestra se tendrá que realizar mediante el método de adición de estándares, para eliminar la señal proveniente de las impurezas que permanecen solubles.

3.2.2 Selección de parámetros polarográficos para el método de Cr (VI)

La selección de los parámetros polarográficos se seleccionaron del estudio anterior, tomando en cuenta el objetivo del desarrollo del método. Donde uno de los objetivos principales es el de obtener una técnica confiable y sensible para determinar concentraciones bajas de Cr (VI), por debajo de niveles de 5 ppm de Cr (VI), que además, no produzca residuos tóxicos que sea sencilla de operar y de respuesta rápida.

Por lo anterior, y por lo que se comentó en el punto 3.2.1.1.5 se decidió trabajar con el electrolito soporte amoniacal.

Por otra parte, el primer parámetro polarográfico en estudio fue la amplitud de pulso, donde la mayor sensibilidad se observa para -80 mV y -100 mV, donde esta última a pesar de que la señal no aumenta proporcionalmente en forma lineal si representa la mayor sensibilidad para el método, por lo que se decidió trabajar a esta amplitud de pulso.

En la velocidad de barrido, observamos que las mejores señales se obtienen entre 5 mV/s y 15 mV/s, antes de 5 mV/s la señal no logra definirse en muchos casos debido a que perdía la sincronía con el pulso, y después de 15 mV/s, la señal pierde resolución y sensibilidad, donde se sacrifica mucho por el tiempo de análisis, es decir, existe un compromiso entre sensibilidad, resolución y tiempo de análisis, por lo que optamos por un punto medio, que son 10 mV/s, debido a que resulta ser una buena señal, con una resolución del pico aceptable y a un tiempo de análisis razonable.

Por último, debido a que se contó con un equipo digital se observó el comportamiento de la señal en función al paso de potencial, donde existe un comportamiento análogo a la amplitud de pulso, donde a mayor potencial mayor corriente, debido a que el escalón de paso de potencial produce sinergia con la amplitud de pulso, por lo que se decidió trabajar con el máximo, es decir, a 12 mV.

En resumen las condiciones polarograficas del método a validar son las siguientes:

Electrodos:	DME (Electrodo goteante de mercurio) como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y de platino como electrodo auxiliar.
Modo:	Diferencial de pulsos
Electrolito soporte	0.1 M NH ₄ OH, 0.1 M NH ₄ Cl
Amplitud de pulso:	-100 mV
Potencial inicial:	0 mV
Potencial Final:	-600 mV
Velocidad de barrido:	10 mV/s
Tiempo de medición:	20 ms
Tiempo de pulso:	40 ms
Paso de potencial:	12 mV
Intervalo de tiempo:	1.2 s
Tiempo de deareación:	150 s En el proceso inicial y 30 s entre adiciones.

3.3 Validación

Los estudios para determinar los parámetros de desempeño se realizan empleando equipos dentro de especificaciones, que trabajan satisfactoriamente y que están correctamente calibrados, por lo que el primer paso en la validación, fue realizar la calificación del Polarógrafo VA 694.

3.3.1 Calificación del instrumento

3.3.1.1 Respuesta electrónica del instrumento

Las gráficas de la Fig. 3.19 muestran los resultados del método de diagnóstico electrónico del equipo (TEST694.mth), el cual consiste en la simulación de una determinación polarográfica. Esta simulación verifica la respuesta electrónica del instrumento.

La primera gráfica debe mostrarnos una línea con pendiente negativa. El fabricante pone como condición para un correcto funcionamiento que un voltaje de -200 mV debe darnos un valor de corriente entre -1.6 μ A y -2.4 μ A y de la misma forma para un voltaje de $+200$ mV se espera una corriente entre $+1.6$ μ A y $+2.4$ μ A. De esta manera, para todas las corridas efectuadas se verificó visualmente que entraran dentro de especificaciones, como se muestra en la primera gráfica de la figura 3.19.

La segunda gráfica debe ser un pico Gaussiano, es decir, debe ser un pico simétrico, como se muestra en la segunda gráfica de la figura 3.19. Donde las especificaciones para este pico son que el potencial de pico debe encontrarse entre -450 mV y -550 mV y además la corriente de pico debe encontrarse entre -250 nA y -1250 nA. De la misma forma, para todas las corridas efectuadas se verificó visualmente que entraran dentro de especificaciones, como se muestra en la segunda gráfica de la figura 3.16. La tabla 3.7 muestra los resultados obtenidos.

Prueba	U pico (mV)	I pico (nA)
1	-500	493.3
2	-498	486.9
3	-497	479.4
4	-499	489.7
5	-498	487.6

Tabla. 3.7 Diagnóstico electrónico del instrumento

El realizar estas pruebas permitió dar un diagnóstico positivo acerca de la electrónica del instrumento.

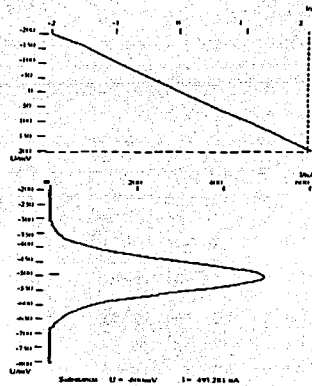


Fig. 3.19 Tipo de señales esperadas en el diagnóstico electrónico.

3.3.1.2 Verificación de la calibración del instrumento

Por otra parte se verificó la calibración del equipo mediante la determinación de la concentración de Pb (II) de un estándar certificado de 1g/L de Pb (II). La cuantificación se llevó a cabo por el método de cuantificación de adición estándar. Este procedimiento se repitió por un periodo de 40 días durante la validación. Los datos fueron generados a partir del método propuesto por el fabricante (TESTPb.mth), donde se verificó el instrumento antes de realizar cualquier prueba de desempeño del método.

La figura 3.20, muestra la carta control para la verificación de la calibración del instrumento.

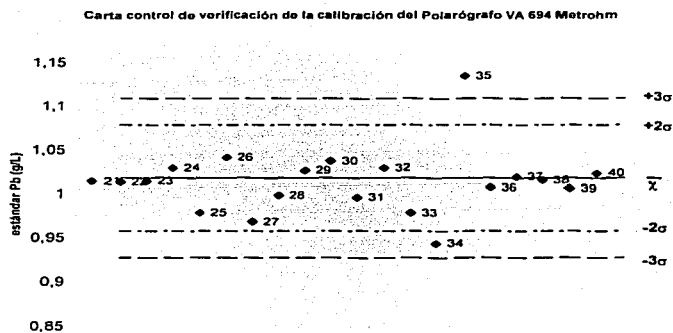


Fig. 3.20 Carta control, verificación de la calibración del polarógrafo bajo las condiciones establecidas en el método.

Se observa que el equipo se comportó adecuadamente durante el tiempo que duró la validación sin embargo, en el día 35 se presentó un punto fuera del cinturón de alerta y en el día 25 se muestra un punto que nos indicó que el instrumento estaba fuera de control. Este problema se debió a una falla en el capilar del instrumento, el cual al ser corregido, se observó un comportamiento positivo del instrumento en los siguientes días.

3.3.2 Parámetros de desempeño

En este trabajo para el tratamiento de la muestra y para fines de validación se utilizó el método EPA 3060A [7], extracción alcalina de cromo hexavalente, el cual permite obtener resultados sobre el Cr (VI) en forma soluble, adsorbida y precipitada, en muestras de suelos, sedimentos, lodos y materiales residuales similares. Con ayuda de este método de extracción, se fabricaron blancos de matriz de muestras que no contenían cromo hexavalente. Estos blancos se utilizaron en la validación.

El proceso de validación del método consistió en verificar los siguientes parámetros de desempeño:

3.3.2.1 Confirmación de la identidad y de la selectividad / especificidad

La gráfica de la Fig. 3.21 muestra el perfil polarográfico de una serie de adiciones de un estándar certificado de Cr (VI) en electrolito amoniacal 0.1 M.

Se puede observar que el potencial de media onda correspondiente a la señal de reducción de Cr (VI) se encuentra entre los reportados por Carvajal [4] y EPA Method 7198 [7], (-250 mV). Por otra parte, las adiciones de un estándar conocido y certificado de Cr (VI) nos permitió confirmar su identidad.

Se observa que existe un corrimiento de la señal hacia potenciales menos negativos a medida que la concentración aumenta. Esto se debe a que la cinética de la reacción es lenta además de los efectos del blanco de matriz.

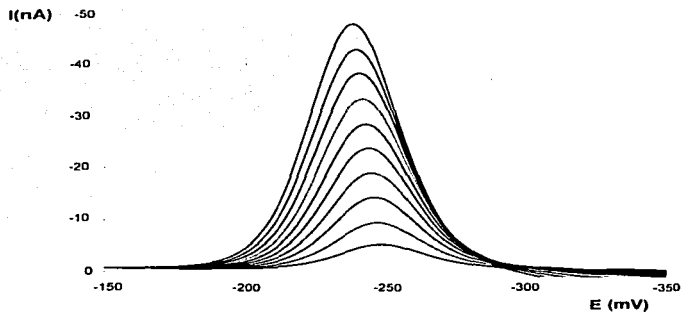


Fig. 3.21 Comportamiento del estándar certificado de Cr (VI) en electrolito amoniacal.

Debido a este comportamiento se propuso realizar un experimento adicional para confirmar la identidad del analito en la muestra. Una de las pruebas características para identificar Cr (VI) es mediante la reacción con difenil carbacida, la cual produce un color violeta característico [19, 25], donde al realizar esta prueba se obtuvo una respuesta positiva en el desarrollo del color característico.

A partir de una revisión bibliográfica se encontró que los principales interferentes debido a su potencial de media onda son Cu (II), Pb (II) y Co (II). (Ver tabla 3.3). De los experimentos realizados se observó que existe un compromiso entre la sensibilidad y el ancho de pico, por consiguiente también de la resolución, por lo que es difícil resolver estas señales y además obtener una buena sensibilidad. A pesar de que EPA 7198 [8] menciona que se pueden separar, estas

condiciones resultan inoperantes en tiempo para el propósito del desempeño del método, en donde la rapidez es importante.

En el desarrollo de este método se optó por la sensibilidad de la señal, tomando en cuenta que en el caso de sospecha de existir cationes interferentes, éstos se pueden eliminar en su mayoría con un tratamiento en la muestra y las trazas residuales se pueden diferenciar de la matriz al cuantificar por el método de adición de estándares.

3.3.2.2 Límite de detección

El nivel más bajo de concentración aceptable se calculó mediante la adición de estándar de Cr (VI), a un blanco en una concentración correspondiente al nivel más bajo de la curva de calibración, con esta información se obtuvo la desviación estándar y una relación de la señal ruido. EPA menciona que una relación señal ruido que esté dentro del intervalo de 2.5 a 5 se encontrará dentro del nivel de concentración más bajo aceptable.

La tabla 3.8 muestra los datos obtenidos en siete blancos adicionados en el nivel más bajo de la curva de calibración.

No. Muestra	I (nA)	Cr (VI) (ppm)
1	2.954	0.00581
2	2.595	0.00517
3	2.714	0.00538
4	3.551	0.00686
5	2.607	0.00519
6	2.719	0.00539
7	2.709	0.00537

Tabla. 3.8 Blancos adicionados en el nivel más bajo de la curva de calibración.

Donde se obtienen para esta serie de datos:

$$\begin{aligned}x &= 0.0056 \text{ ppm} \\s &= 0.0006 \text{ ppm} \\sx5 &= 0.0030 \text{ ppm}\end{aligned}$$

Donde cinco veces la desviación estándar "(sx5)" es la región de la curva de calibración estándar donde hay un cambio significativo en la sensibilidad. El nivel de concentración más bajo en este caso es de 0.0030 ppm.

La tabla 3.9 muestra los resultados de 7 blancos adicionados con el nivel de concentración más bajo aceptable, es decir con 0.0030 ppm de Cr (VI), estándar certificado.

No. Muestra	I (nA)	Cr (VI) (ppm)
1	1.257	0.0028
2	0.986	0.0023
3	1.348	0.0030
4	1.430	0.0031
5	1.156	0.0026
6	1.019	0.0024
7	1.442	0.0031

Tabla. 3.8 Blancos adicionados en el nivel más bajo de la curva de calibración.

A partir de estos datos calculamos el límite de detección del método, el límite de detección es la desviación estándar por el estadístico t, donde para 7 muestras, para un 99 % de confianza y a una cola es de 3.14.

$$x = 0.0028 \text{ ppm}$$

$$s = 0.0003 \text{ ppm}$$

$$sx_{3.14} = 0.0010 \text{ ppm}$$

Por lo que el límite de detección (LD) es de **0.001 ppm**.

3.3.2.3 Límite de cuantificación

Se determinó a partir de los datos obtenidos en la tabla 3.8, donde el límite de cuantificación lo evaluamos como 10 veces la desviación estándar (ruido).

$$x = 0.0028 \text{ ppm}$$

$$s = 0.0003 \text{ ppm}$$

$$sx_{10} = 0.0033 \text{ ppm}$$

Donde para este caso el Límite de cuantificación (LC) es de **0.0033 ppm**.

3.3.2.4 Intervalo de trabajo e intervalo lineal

Se preparó el blanco de muestra fortificado en concentraciones de 0.05 ppm a 0.3 ppm de estándar certificado de Cr (VI), con el objetivo de encontrar el punto donde el sistema no se comportara linealmente.

La figura 3.22 muestra el intervalo lineal del sistema en estudio, donde se puede observar gráficamente que el sistema es lineal en el intervalo establecido.

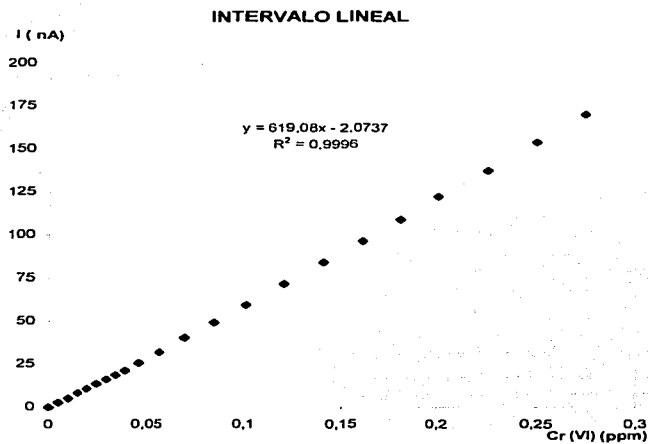


Fig. 3.22 Intervalo lineal hasta 0.3 ppm de Cr (VI) en blanco de muestra.

La tabla 3.9 muestra los resultados de 7 blancos adicionados en diferentes concentraciones de Cr (VI), donde su coeficiente de correlación es de 0.9996 y el primer punto está definido por el límite de cuantificación (0.0033). Esta gráfica tipo se puede observar en la Fig. 3.23. El intervalo de trabajo que cubre los propósitos del método, y para fines prácticos y operativos en el laboratorio, lo establecemos de 0.01 ppm a 0.07 ppm.

Adición	Cr (VI)	I
bco	0.000	0.000
1	0.0100	5.361
2	0.0201	10.461
3	0.0301	16.663
4	0.0401	22.520
5	0.0502	28.499
6	0.0602	34.708
7	0.0702	40.324

Tabla. 3.9 Blancos adicionados en el nivel más bajo de la curva de calibración

3.3.2.5 Exactitud

En ocasiones obtener un material certificado suele ser complicado, debido a que los organismos dedicados a proporcionar estándares certificados tienen limitaciones en la preparación de éstos. Por otra parte, fabricar uno suele ser complicado, debido a la complejidad que pudiese presentar la matriz y la heterogeneidad de sus componentes. Además se requiere caracterizar la muestra mediante pruebas interlaboratorio con diferentes analistas y diferentes técnicas, lo cual para este ensayo de validación está fuera de alcance, por lo que las pruebas de exactitud, reproducibilidad y repetibilidad se realizaron mediante un blanco de matriz adicionado con 0.02 ppm de estándar certificado de Cr (VI).

La tabla 3.10 muestra los resultados obtenidos por el método de cuantificación de adición estándar.

Donde reportamos la exactitud del método con la media y el error:

$\bar{X} = 0.0182$ ppm con un error del 9.27 %

Por otra parte, si calculamos estos mismos resultados por medio de la curva de calibración estándar promedio realizada para el estudio de sensibilidad (ver tabla 3.12), obtenemos un valor de 0.0196 donde el error es 2.55. Es evidente que estos resultados se ajustan más a la realidad, sin embargo, este tipo de cuantificación no incluye los efectos de la matriz en el análisis.

Repetición	I nA (mta)	I nA (1 ad)	I nA (2 ad)	I nA (3 ad)	Cr (VI) ppm
1	10.689	16.648	22.895	28.561	0.0180
2	10.996	16.527	22.491	28.623	0.0185
3	10.859	16.452	22.586	28.365	0.0184
4	10.622	16.253	22.359	28.654	0.0174
5	10.967	16.451	22.458	28.731	0.0182
6	10.821	16.724	22.355	28.298	0.0188
7	10.785	16.369	22.457	28.496	0.0181
8	10.924	16.545	22.694	28.369	0.0187
9	10.677	16.892	22.356	28.410	0.0185
10	10.808	16.391	22.572	28.686	0.0179

Tabla. 3.10 Blancos adicionados con 0.02 ppm de estándar certificado Cr (VI)

3.3.2.6 Precisión de la:

Repetibilidad. Un mismo analista, en un solo equipo, el mismo laboratorio, en un corto intervalo de tiempo analizó 10 muestras fortificadas en el intervalo de trabajo. Se reportó con medidas de dispersión de la muestra como la desviación estándar, la varianza y la desviación estándar relativa o coeficiente de variación:

$$S^2 = 1.6596E-07$$

$$S = 0.0004$$

$$CV = 2.23 \%$$

Reproducibilidad. Se recopilaron 5 réplicas independientes con diferentes analistas, mismo equipo y mismo laboratorio. Los resultados se muestran en la tabla 3.11.

Repetición	I nA (mta)	I nA (1 ad)	I nA (2 ad)	I nA (3 ad)	Cr (VI) ppm
1	10.268	16.987	22.863	29.697	0.0162
2	10.694	16.874	22.967	29.645	0.0169
3	10.752	17.021	22.527	29.217	0.0177
4	10.068	16.597	22.726	28.789	0.0165
5	11.089	17.541	23.314	28.911	0.0192

Tabla. 3.11 Blancos adicionados con 0.02 ppm de estándar certificado Cr (VI)

Donde reportamos la reproducibilidad con:

$$S^2 = 1.4884E-06$$

$$S = 0.0012$$

$$CV = 7.05 \%$$

3.3.2.7 Incertidumbre de medición

Se determinó calculándose el intervalo de confianza de la exactitud del método.

$$x = 0.0182$$

$$s = 0.000407$$

$$\alpha = 5\%$$

$$t(\text{tablas}) = 2.2621$$

$$I.C. = x \pm ts + \text{raiz}(n)$$

$$t^*s/\text{raiz}(n) = 0.0002914$$

$$I.C. = 0.0182 \pm 0.0003$$

Cabe mencionar que el cálculo de incertidumbre suele involucrar muchas más variables. El realizar un estudio exhaustivo de la incertidumbre involucra realizar pruebas interlaboratorio, análisis con diferentes analistas en tiempos diferentes y una muestra certificada entre otras cosas. Lo cual está fuera del alcance de este trabajo, sin embargo el intervalo de confianza calculado da una primera aproximación.

3.3.2.8 Sensibilidad

La sensibilidad se muestra mediante la construcción de 3 curvas de calibración en el intervalo de trabajo. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos y la gráfica de la figura 3.23 muestra la curva de calibración para el método.

NIVEL CURVA DE CAL.	1	2	3	x
NIVEL 0	0	0	0	0
NIVEL 1	5.729	5.351	5.004	5.361
NIVEL 2	10.489	10.492	10.402	10.461
NIVEL 3	16.649	16.951	16.389	16.663
NIVEL 4	22.381	22.542	22.637	22.520
NIVEL 5	28.457	28.643	28.396	28.499
NIVEL 6	34.638	35.246	34.239	34.708
NIVEL 7	40.197	40.407	40.369	40.324
m =	576.146	584.224	580.214	580.195
b =	-0.4142	-0.5613	-0.6950	-0.5568
r ² =	0.9992	0.9991	0.9993	0.9993
r =	0.9996	0.9995	0.9996	0.9997

Tabla. 3.12 Blancos adicionados con 7 niveles de concentración de estándar certificado Cr (VI).

Donde la sensibilidad la reportamos como la pendiente del sistema m , que en promedio para las tres curvas corresponde a **580.195** con un coeficiente de variación de 0.70 %

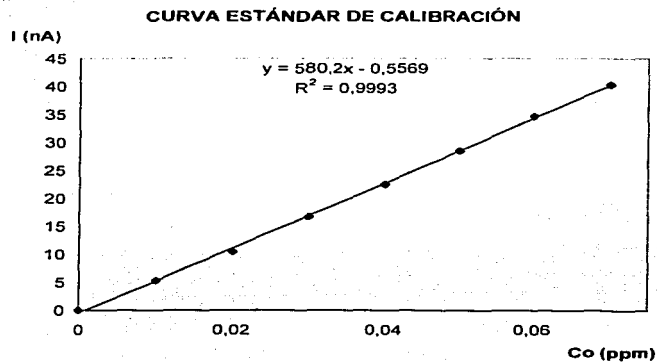


Fig. 3.23 Curva estándar de calibración en las condiciones establecidas para el método.

3.3.2.9 Recuperación

Se determinaron seis réplicas de una muestra problema. Esta muestra se fortificó por otra parte con estándar certificado de $Cr(VI)$ adicionando 0.02 ppm de este estándar.

Los resultados de las muestras sin fortificar se encuentran en la tabla 3.13. Por otra parte los resultados de las muestras fortificadas se encuentran en la tabla 3.14.

Repetición	I nA (mta)	I nA (1 ad)	I nA (2 ad)	I nA (3 ad)	Co ppm
1	7.289	13.448	19.595	24.661	0.0129
2	7.596	13.527	19.491	24.623	0.0137
3	7.759	13.452	19.586	24.765	0.0137
4	7.622	13.253	19.359	24.654	0.0134
5	7.967	13.451	19.458	24.731	0.0142
6	7.421	13.524	19.355	24.698	0.0132

Tabla. 3.13 Resultados de muestra problema sin adicionar Cr (VI).

Donde el valor medio de la muestra es de 0.0135 ppm con un coeficiente de variación del 3.2 %.

Repetición	I nA (mta)	I nA (1 ad)	I nA (2 ad)	I nA (3 ad)	Co ppm
1	10.489	16.648	22.627	28.561	0.0175
2	10.596	16.527	22.491	28.623	0.0176
3	10.359	16.452	22.586	28.365	0.0173
4	10.522	16.253	22.359	28.654	0.0171
5	10.367	16.451	22.458	28.731	0.0169
6	10.421	16.724	22.355	28.298	0.0178

Tabla. 3.14 Muestra problema adicionada con 0.02 ppm de estándar certificado de Cr (VI).

Por otra parte el valor medio de la muestra fortificada es de 0.0308 ppm, donde 0.0201 ppm fueron adicionadas, por lo que el recobro fue 0.0173 ppm, que corresponde a 85.86 % de recobro.

IV Conclusiones

El tratamiento de muestras para los análisis de cromo hexavalente, en cuanto a extracción se refiere, se pueden realizar mediante diferentes procedimientos, principalmente por digestiones alcalinas como el método EPA 3060A [7] y por lixiviaciones propuestas por la NOM-053 [18]. La elección del método de preparación depende del propósito de estudio de la muestra. Es decir, si interesa el cromo total, el método de extracción debe ser riguroso como el método propuesto por EPA, si por otra parte el interés sobre el Cr (VI) es aquel que pueda estar disponible en un residuo en condiciones climatológicas, el método propuesto por la NOM-053 [18] es el indicado.

Una de las ventajas de los análisis por técnicas electroquímicas es que requieren de poco tratamiento en la muestra. En esta tesis se estudió la determinación de Cr (VI) en una muestra en específico, que proviene de un proceso de estabilización de cromo hexavalente, rico en ácido sulfúrico y materia orgánica, mediante la introducción directa a la celda de análisis obteniendo señales poco reproducibles y anchas en su línea base. Esto se debió a que la muestra contenía materia orgánica, la cual presentaba propiedades surfactantes que provocaron problemas en la adsorción del Cr (VI) sobre la gota de mercurio. Sin embargo, si se realiza una extracción con agua en relación 1 a 20, suelo:extractante se puede determinar el Cr (VI) que se desorbe de la matriz. Esto debido a que se diluyen los efectos de la matriz.

Este método se puede utilizar para otros residuos, sin embargo, se tiene que tomar en cuenta que iones como Cu (II), Co (II) y Pb(II), en concentraciones mayores a la de Cr (VI) pueden ser fuertes interferentes. Éstos se podrían tratar de eliminar en la preparación de la muestra, además de ser obligado su análisis por el método de adiciones estándar. Se propone un estudio de estos interferentes, los cuales al modificar su constante de equilibrio mediante la formación de un complejo, su potencial de media onda cambiaría, esto permitiría posiblemente separar sus señales.

Los parámetros de desempeño del método muestran que el método es apropiado para el fin para el que fue diseñado, debido a que permitió analizar residuos contaminados de Cr (VI), extractos de residuos peligrosos y soluciones con cromo hexavalente. Por otra parte se realizó un protocolo de análisis con el formato de las Normas Mexicanas como propuesta adicional, para las determinaciones de cromo hexavalente, este protocolo se encuentra como anexo al final de este documento.

V Bibliografía

- 1) Ahern, F., Eckert, J. M., Payne, N. C and Willia, K. L. *Speciation of chromium in sea water*. Anal. Chim. Acta. Vol. 175, 1985. Págs. 147 151.
 - 2) Bard, A. J. y Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods* (Nueva York: Wiley, 1980), págs. 147 a 150.
 - 3) Bratsch, S. G., 1989. *J Phys. Chem. Ref. Data* 18,1.
 - 4) Carvajal, A., Ubeda, V., Maestre, M. A. 1991. *Polarografía. Voltamperometría de redisolución. Fundamentos y aplicaciones*. Metrohm.
 - 5) Chesterman, W. Ch., 1998. *National Audubon Society Field Guide to North American Rocks and Minerals*.
 - 6) Cranston, R. E and Murria, J. W. *The determination of chromium species in natural waters*. Anal.Chim. Acta. Vol. 99, 1978. Págs. 275-282.
 - 7) EPA SW-846 1996. METHOD 3060A *Alkaline digestión for hexavalent chromium*; U.S. Environmental Protection Agency. Office of U.S. Government Printing Office: Washington, DC.
 - 8) EPA SW-846 1986. METHOD 7198 *Chromium Hexavalent (diferential pulse polarography)* U.S. Environmental Protection Agency. Office of U.S. Government Printing Office: Washington, DC.
 - 9) EPA SW-846 1986. *Test Method for Evaluating Soild Wastes*; U.S. Environmental Protection Agency. Office of U.S. Government Printing Office: Washington, DC.
-

- 10) Eurachem. 1998. *The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. LGC (teddington) Ltd.
- 11) Frederick, H., Pough. 1988. *Rocks and Minerals, Peterson Field Guides*. Houghton Mifflin.
- 12) Golimowski, J., Valenta, P., Nürnberg, H. W., "Trace Determination of Chromium in Various Water Types by Adsorption Differential Pulse Voltammetry" *Fresenius Z. Anal. Chem. Acta*. Vol. 322. 1985. Págs. 315-322.
- 13) Heyrovsky, J., and Kuta. 1966. *Principles of Polarography*. Academic Press, New York.
- 14) International Agency on the Research of Cancer: Lyon, France, 1990. *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemical to Humans*. Vol 49. Chromium, Nickel and Welding.
- 15) Klockmann, F. Ramdohr, P. 1955. *Tratado de Mineralogía*, Barcelona. Edit Gustavo Gili S.A. p. 716
- 16) Mertz, W. 1969. *Chromium occurrence and function in biological systems*. *Physiol. Rev.*, 49,163-239.
- 17) NOM-052-ECOL-1993. *que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente*. México.

- 18) NOM-053-ECOL 1993. *que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un desecho peligroso por su toxicidad al ambiente*. México.
- 19) Norma Mexicana NMX-AA-440-1981. *Análisis de agua. Determinación de cromo hexavalente. (Método Colorimétrico)*.
- 20) Poschenrieder, Ch, Barcelo, J., Gunse, B. *El Impacto del cromo en el medio ambiente. 1. Presencia natural y antropogénica del Cr en el medio ambiente*. Circular Farmacéutica 290. 1986. 23-38. Barcelona.
- 21) Ringboom, A. 1979. *Formación de complejos en química analítica*. Alhambra, Madrid, pp. 343-402.
- 22) Rach, P. y Séiler, H. 1987. *Polarography and voltammetry in trace analysis*. Hüthig, Alemania, pp. 8-9, 19-19, 28-30.
- 23) Skoog, D, Leary, J. 1994. *Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill, México.
- 24) Sawyer, D. T. y Roberts, J. L. 1979. *Experimental Electrochemistry for Chemist*. Wiley, USA. Chap. 7.
- 25) Willems, G. J., Blaton, N. M., Peeters, O. M. y De Ranter, C. J. 1977. *The interaction of Cr (VI), Cr (III) and Cr (II) with Diphenylcarbazine, Diphenylcarbazona and Diphenilcarbadiazona*. Anal. Chim. Acta. 88, 345-352.

VI Anexo

**DETERMINACIÓN DE CROMO HEXAVALENTE POR
POLAROGRAFÍA DIFERENCIAL DE PULSOS
ÍNDICE**

- 1. Introducción**
- 2. Objetivo y campo de aplicación.**
- 3. Referencias**
- 4. Principio del método**
- 5. Equipo y materiales**
- 6. Reactivos y soluciones**
- 7. Recolección, preservación y almacenamiento de muestras**
- 8. Calibración**
- 9. Procedimiento**
- 10. Cálculos**
- 11. Interferencias**
- 12. Seguridad**
- 13. Manejo de residuos**
- 14. Diagrama de flujo**
- 15. Bibliografía**

1. Introducción

Los análisis de cromo hexavalente en residuos, son determinados por la legislación mexicana referente a residuos tóxicos con la norma NMX-AA-440-1981, mediante un método colorimétrico con difenilcarbazida. El cromo hexavalente reacciona con la difenilcarbazida en medio ácido para dar un complejo de color violeta, el cual se cuantifica a 540 nm. Esta metodología tiene ciertas limitaciones cuando se aplica al estudio de muestras complejas (suelos, residuos peligrosos, etc.), debido a las interferencias de la matriz en el desarrollo del color.

Las técnicas electroanalíticas como la polarografía requieren un mínimo de preparación previa para el análisis de la muestra. Esta ventaja sobre otras técnicas de análisis, permite que se puedan aplicar en el estudio de analitos difíciles de separar de su matriz original.

2. Objetivo y campo de aplicación.

Determinar el contenido de cromo hexavalente mediante polarografía diferencial de pulsos. Es aplicable al estudio de muestras ambientales, tales como suelos, sedimentos, residuos peligrosos, aguas contaminadas, etc.

3. Referencias

Este método se complementa con las siguientes normas mexicanas vigentes:

NOM-CRP-001-ECOL/93, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

NOM-CRP-002-ECOL/93, que establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.

Norma Mexicana NMX-AA-440-1981. Análisis de agua. Determinación de cromo hexavalente. (Método Colorimétrico).

4. Principio del método

La polarografía diferencial de pulsos (PDP) es una técnica electroquímica que se puede aplicar al estudio de analitos en solución. Se pueden determinar todos aquellos analitos que se puedan oxidar o reducir en la superficie del electrodo de gota de mercurio. El principio básico, es la medición de la corriente de pico al aplicar un barrido de potencial al electrodo. La corriente de pico es proporcional a la concentración del analito en cuestión, lo cual permite su cuantificación por medio de una curva de calibración o por el método de adiciones de estándares.

5. Equipo y materiales

Sólo se mencionan los equipos y materiales que son de relevancia para el presente método.

5.1 Equipo

5.1.1 Polarógrafo disponible para utilizarse en un rango de barrido de potencial de cero a menos seiscientos milivoltios. Es indispensable que permita realizar análisis mediante el modo diferencial de pulsos. Equipado con: graficador, electrodo goteante de mercurio, electrodo auxiliar de platino, electrodo de referencia Ag/AgCl o ECS con interfase cerámica (Vycor).

5.1.2 Balanza analítica con precisión de 0.1mg.

5.2 Materiales

5.2.1 Material volumétrico clase A con certificado o en su caso debe estar calibrado.

5.2.2 Micropipetas con certificado o en su caso calibradas.

6. Reactivos y soluciones

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo analítico, a menos que se indique otro grado.

6.1 Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

6.2 Agua tipo II (ASTM D1193). El agua debe ser monitoreada eventualmente por impurezas.

- 6.3 Nitrógeno (gas), grado 4.8.
- 6.4 Hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH).
- 6.5 Hidróxido de sodio (NaOH).
- 6.6 Ácido acético.
- 6.7 Cloruro de amonio (NH_4Cl).
- 6.8 Ácido nítrico concentrado.
- 6.9 Disolución madre de cromo (VI) 1000 ppm. Secar aproximadamente 2g de dicromato de potasio en horno a 105°C por 4 horas, enfriar en desecador a temperatura ambiente, pesar con precisión 282.8mg de dicromato de potasio, disolver con agua y aforar a 100mL, 1mL de esta disolución es equivalente a 1000.0ppm de Cr (VI)
- 6.10 Disolución estándar de cromo (VI) A, $100\ \mu\text{g/mL}$. Transferir una alícuota de 10 mL a un matraz volumétrico de 100 mL de la disolución madre de cromo (VI) 1000 ppm y aforar con agua tipo II.
- 6.11 Disolución estándar de cromo (VI) B, $10\ \mu\text{g/mL}$. Transferir una alícuota de 10 mL a un matraz volumétrico de 100 mL de la disolución estándar de cromo (VI) A, $100\ \mu\text{g/mL}$ y aforar con agua tipo II.
- 6.12 Disolución estándar de cromo (VI) C, $1.0\ \mu\text{g/mL}$. Transferir una alícuota de 10 mL a un matraz volumétrico de 100 mL de la Disolución estándar de cromo (VI) B, $10\ \mu\text{g/mL}$ y aforar con agua tipo II.
- 6.13 Electrolito amoniacal, 2.5 N. Disolver 33.3 g de NH_4Cl en 150 mL de agua tipo II, adicionar 42.2 mL de NH_4OH concentrado, finalmente llevar al aforo a 250 mL con agua tipo II.
- 6.14 Disolución de ácido nítrico 1 N, hecha con agua tipo II.
- 6.15 Disolución de ácido nítrico al 10 % (v/v), hecha con agua tipo II.
- 6.16 Disolución extractante. Añada 5.7 ml de ácido acético glacial a 500 ml de agua tipo II, adicione a esta solución 64.3 ml de NaOH 1N y afore a un litro. La disolución deberá tener un pH de 4.93 ± 0.05 .
-

7. Recolección, preservación y almacenamiento de muestras

7.1 Las muestras deben ser recolectadas utilizando un diseño de muestreo.

7.2. La estabilidad del Cr(VI) es incierta y depende de la matriz en que se encuentre. Por esta razón, se recomienda que el análisis de las muestras se haga lo más pronto posible.

7.3 Para retardar la actividad química del Cr(VI), la muestra debe ser transportada y almacenada en refrigeración a 277 K (4°C).

7.4 Cuando se sospecha la presencia de sustancias reductoras (materia orgánica, persulfatos, etc.) las muestras deben ser analizadas inmediatamente. Es recomendable realizar una caracterización de la muestra, la cual debe incluir la determinación del pH y el potencial.

7.5 Si el análisis no se puede llevar a cabo en las primeras 24 horas, se debe tomar una alícuota de la muestra y adicionar una cantidad de Cr(VI) conocida (muestra testigo). Analizar la muestra junto con la muestra problema para determinar si el cromo (VI) se redujo durante el almacenamiento (porcentaje de recobro).

8. Calibración

Se debe contar con registros de verificación de la calibración de los equipos y materiales siguientes:

8.1 Material volumétrico.

8.2 Micropipetas

8.3 Balanza analítica

8.4 Polarógrafo: Se debe calibrar el equipo de acuerdo a las instrucciones del fabricante, además de verificar periódicamente la calibración.

8.5 Curva de calibración.

8.5.1 Sumergir las celdas de trabajo en ácido nítrico al 10 % durante 24 horas, para eliminar interferentes y materia orgánica.

8.5.2 Enjuagar el ensamble de electrodos con agua tipo II, posteriormente con ácido nítrico 1 N y finalmente con agua tipo II antes de cada análisis.

8.5.3 Los parámetros instrumentales que se deben emplear en el polarógrafo son los siguientes:

Electrodos: DME (Electrodo goticante de mercurio) como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y de platino como electrodo auxiliar.

Modo: Diferencial de pulsos

Electrolito soporte: 0.1 M NH_4OH , 0.1 M NH_4Cl

Amplitud de pulso: -100 mV

Potencial inicial: 0 mV

Potencial final: -600 mV

Velocidad de barrido: 10 mV/s

Tiempo de medición: 20 ms

Tiempo de pulso: 40 ms

Paso de potencial: 12 mV

Intervalo de tiempo: 1.2 s

Tiempo de deareación: 150s. En el proceso inicial y 30s. entre adiciones.

8.5.4 Adicionar 10 mL de electrolito amoniacal 0.10 M a la celda de trabajo.

8.5.5 Introducir el ensamble de electrodos en la disolución y desgasificar con nitrógeno por 150 s.

8.5.6 Dejar caer 10 gotas de mercurio en la disolución y posteriormente correr el barrido de potencial y obtener el polarograma.

Nota: Antes de cada barrido y durante el análisis (cada 10 muestras) verificar que la contaminación del sistema sea menor a 10 $\mu\text{g/L}$ de Cr(VI). Con tal propósito analice agua desmineralizada con el apropiado electrolito de manera similar al procedimiento descrito anteriormente.

8.5.7 Transferir alícuotas de la disolución estándar de cromo (VI) B, 10.0 $\mu\text{g/mL}$ a la celda de trabajo repitiendo el paso **8.5.6** sucesivamente, de manera que se tengan mediciones de 0.02 $\mu\text{g/mL}$ a 10 $\mu\text{g/mL}$ de Cr (VI) consiguiendo por lo menos un mínimo de 5 adiciones.

8.5.8 Construir una curva de calibración, graficando $\mu\text{g/mL}$ de Cr (VI) en función a la altura de corriente de pico, evaluar la calidad de la curva obtenida.

9. Análisis de muestras

Para residuos sólidos el Cr (VI) se extrae mediante norma oficial mexicana NOM-CRP-001-Ecol/93. De acuerdo al propósito de la medición se puede emplear un procedimiento alterno. Sin embargo es necesario contar con evidencia del funcionamiento de preparación de la muestra. Es necesario reportar el procedimiento aplicado.

9.1. Extracción. (Con base en la norma oficial mexicana NOM-CRP-001-Ecol/93)

9.1.1 La muestra se extrae con una cantidad de solución extractante igual a 20 veces el peso de los sólidos.

9.1.2 Coloque la solución anterior en un equipo de agitación rotatoria y haga girar a 30 ± 2 R.P.M. durante 18 ± 2 horas, a una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

9.1.3 Separe el extracto del residuo por decantación, filtración o centrifugación.

9.2. Análisis de Cr (VI). Adicionar una alícuota de 0.1 mL a 1 mL dependiendo del nivel de concentración de Cr(VI) en la muestra. De acuerdo a la curva de calibración diluir si es necesario. Seguir los pasos 8.5.1 al 8.5.6.

9.3 Para muestras con efectos de matriz, la cuantificación del cromo se lleva a cabo por el método de adición de estándares.

Se deben hacer por lo menos tres adiciones de estándar para obtener la mejor precisión y exactitud. La primera adición de estándar debe ser aproximadamente la mitad de la concentración de la muestra. La segunda adición debe ser del orden de la concentración de la muestra, finalmente la tercera adición debe ser aproximadamente 1.5 veces la concentración de la muestra. Este procedimiento se debe aplicar tomando como guía la curva de calibración.

El volumen total de las adiciones de los estándares no debe exceder más de 10 % el volumen total de la celda de trabajo.

9.3.1 Adicionar una alícuota apropiada de la solución estándar A, B o C a la celda que contiene la muestra.

9.3.2 Desgasificar por 30 s mezclando la disolución y removiendo el oxígeno, repita el procedimiento de análisis desde el punto 8.5.1 al 8.5.6.

10. Cálculos

10.1 La concentración de la muestra se calcula mediante la ecuación de la recta, de manera que:

$$Y = mX + b$$

Donde:

Y = la altura de corriente de pico de la muestra

m = es la pendiente

b = Ordenada al origen

X = Concentración de Cr (VI) en $\mu\text{g/mL}$ *

* La concentración de la muestra se obtiene multiplicando los $\mu\text{g/mL}$ de Cr (VI) obtenidos por el factor de dilución de la muestra y dividiendo entre el peso de la muestra.

10.2 Para el caso de adición de estándares, el cálculo de la concentración de cromo se determina para cada adición de estándares, utilizando la siguiente fórmula:

$$C_u = \frac{i_1 V_1 C_s}{i_1 V_1 + (i_1 - i_1) V} * \frac{V}{V_u}$$

En donde,

i_1 = Altura de la corriente de pico de la muestra (nA).

i_i = Altura de la corriente de pico de la muestra + el estándar i (nA).

V_u = Volumen de la muestra en la celda (mL).

V_1 = Volumen del estándar adicionado (mL).

V = Volumen de la disolución antes de la adición de los estándares.

C_s = Concentración del estándar utilizado (mg/L).

C_u = Concentración desconocida en la muestra (mg/L).

11. Interferencias.

11.1 Sustancias reductoras tales como hierro metálico, hierro II, los iones sulfito y sulfuro. Estas sustancias pueden reducir el Cr(VI) a Cr(III), por lo que es necesario analizar la muestra lo más pronto posible.

11.2 El ion cobre a concentraciones mayores que el cromo ocasiona una fuerte interferencia debido a que su pico de reducción se traslapa con el del cromo cuando se utiliza como electrolito amoniacal 0.5 M y en condiciones de barrido muy lentas 1 mV/s además de amplitud de pulso del orden de - 50 mV se desplaza el pico de cobre eliminando la interferencia en una relación cobre: cromo 10:1

11.3 Los iones plomo y cobalto en concentraciones mayores a la de Cr (VI) pueden producir adiciones a la señal, por lo que se debe cuantificar por el método de adición estándar.

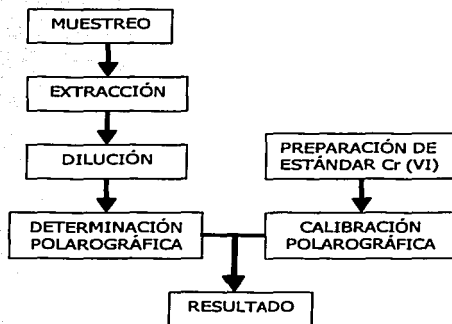
12. Seguridad

12.1 Se deben seguir los lineamientos de seguridad de un laboratorio de análisis químicos.

13. Manejo de residuos

13.1 Se deben seguir los lineamientos de manejo de residuos en un laboratorio de análisis químicos.

13.2 Se deben seguir los lineamientos de seguridad de un laboratorio de análisis químicos.

14. Diagrama de Flujo**15. Bibliografía**

- 1) Carvajal, A., Ubeda, V., Maestre, M. A. 1991. *Polarografía. Voltamperometría de redisolución. Fundamentos y aplicaciones*. Metrohm.
- 2) EPA SW-846 METHOD 7198 1986. *Chromium Hexavalent (differential pulse polarography)* U.S. Environmental Protection Agency. Office of U.S. Government Printing Office: Washington, DC.
- 3) EPA SW-846 1986. *Test Method for Evaluating Solid Wastes*; U.S. Environmental Protection Agency. Office of U.S. Government Printing Office: Washington, DC.