



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**Cuantificación de arsénico(III) con beta-ciclodextrina
por voltamperometría de redisolución anódica**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN QUÍMICA

PRESENTA:

Q. ERIKA LÓPEZ VARGAS

DIRECTOR:

DR. CARLOS ANDRÉS GALÁN VIDAL

Es mi deseo hacer una dedicatoria especial de este trabajo a Mis Padres, quienes me han apoyado y han estado conmigo a lo largo de este camino que me ha tocado recorrer presentándose buenos y malos momentos.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dirección

M. en C. Julio César Leines Medécigo
Director de Administración Escolar
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la Candidata a Maestro en Química, **Q. Erika López Vargas**, quien presenta el trabajo “**Cuantificación de arsénico(III) con beta-ciclodextrina por voltamperometría de redisolución anódica**”, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar (AAQ)

SECRETARIO: Dr. José Antonio Rodríguez Ávila (AAQ)

VOCAL: Dr. Gian Arturo Álvarez Romero (AAQ)

SUPLENTE: Carlos Andrés Galán Vidal (AAQ)

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE

“Amor, Orden y Progreso”

Mineral de la Reforma, Hgo., a 30 de enero de 2013

Dr. Orlando Ávila Pozo
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento Carretera Pachuca – Tulancingo
Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184
Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.
Tel: (771)7172000 ext. 2230, 2231





El proyecto denominado “Cuantificación de arsénico(III) con beta-ciclodextrina por voltamperometría de redisolución anódica” se llevó a cabo en el Laboratorio 1 del Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo bajo la dirección del Dr. Carlos Andrés Galán Vidal.

El desarrollo de la investigación se efectuó gracias al financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, Proyecto CB-62462), a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y a la Red PROMEP SIATA (Soluciones Integrales para el Análisis y Tratamiento de Aguas).

Algunos de los avances del presente trabajo se difundieron en los siguientes eventos académicos:

- ☞ II Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química (2011), con la ponencia: *“Cuantificación voltamperométrica de arsénico en aguas con beta-ciclodextrina”*.
- ☞ Cátedra Nacional de Química CUMex Dr. Mario Molina (2012), con el trabajo: *“Cuantificación de arsénico por voltamperometría de redisolución sobre un electrodo de bajo costo”*.
- ☞ XXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 5th Meeting of the Mexican Section of the ECS (2012), con el trabajo: *“Cuantificación de As(III) por SWASV sobre electrodo de carbón vítreo con codepósito de cobre en presencia de β -ciclodextrina”*.

- ☞ XXV Congreso Nacional de Química Analítica (2012), con el trabajo: “*Cuantificación de arsénico sobre electrodos de carbón vítreo mediante el codepósito de cobre por voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada*”.
- ☞ III Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química (2012), con la ponencia: “*Cuantificación voltamperométrica de arsénico mediante un electrodo de carbón vítreo con co-depósito de cobre*”.

Parte del trabajo ha sido enviado para su publicación en *ECS Transactions*:

- ☞ E. López Vargas, C.A. Galán Vidal, J.A. Rodríguez Ávila, G.A. Álvarez Romero and L.H. Mendoza Huizar. "Quantification of As(III) by SWASV on glassy carbon electrode codeposit copper with presence of β -ciclodextrin". Enviado.

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por permitirme un logro más en mi vida, por darme fuerzas y esperanza para salir adelante y concluir esta gran etapa.

Agradezco el apoyo incondicional de mis padres y de toda mi familia, porque estuvieron allí cuando más lo necesite. Especialmente a mis pequeñines Fátima y Saúl que me contagiaron de su alegría e hicieron que este camino fuera más liviano.

Al Dr. Galán por permitirme una vez más ser parte de su equipo de trabajo, por la confianza y especialmente por todo el apoyo que me brindó en los momentos difíciles.

Al Pepe por enseñarme el camino correcto para hacer las cosas y especialmente por la gran amistad.

Al Dr. Giaan por todo el apoyo, consejos y la amistad que construimos.

A la Dra. Páez por el apoyo brindado en el equipo de Absorción Atómica.

Al Dr. Huizar por el tiempo dedicado y su asesoría en la interpretación de las micrografías SEM.

Al Dr. Mejía y a todo su equipo de trabajo, porque a pesar de todas las complicaciones mostraron su capacidad y gran profesionalismo; sin duda ellos hicieron bastante para que lograré regresar a concluir este trabajo.

A los compañeros de laboratorio por el apoyo y los buenos deseos en esos momentos difíciles.

*Erika López Vargas
Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Febrero 2013*

ABREVIATURAS

A	Amplitud
AFS	Espectrometría de Fluorescencia Atómica
ASV	Voltamperometría de redisolución anódica
CD	Ciclodextrina
CE	Contraelectrodo
CSV	Voltamperometría de redisolución catódica
DDE	Diagrama de distribución de especies
DER	Desviación estándar relativa
<i>E</i>	Potencial
<i>E_d</i>	Potencial de deposición
<i>E_{oxid}</i>	Potencial de oxidación
<i>E_{red}</i>	Potencial de reducción
ECS	Electrodo de calomel saturado
EPA	Agencia de Protección Ambiental
F	Frecuencia
GF-AAS	Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito
HG-AAS	Espectrometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruros
ICP	Plasma de Acoplamiento Inductivo
ICP-MS	Plasma de Acoplamiento Inductivo con Detector de Masas
N.A.	Número atómico
P.A.	Peso atómico
RE	Electrodo de referencia
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SWASV	Voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada
<i>t_d</i>	Tiempo de deposición
uma	Unidad de masa atómica
UV	Ultravioleta
WE	Electrodo de trabajo
WHO	Organización Mundial de la Salud (<i>World Health Organization</i>)

ÍNDICE

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	1
1.1 Arsénico	3
1.1.1 El arsénico en el mundo	4
1.1.2 El arsénico en el agua	5
1.1.3 Contaminación por arsénico	5
1.1.3.1 Fuentes naturales	6
1.1.3.2 Fuentes antropogénicas	7
1.1.4 Química del arsénico	8
1.1.5 Toxicidad	10
1.1.6 Normatividad	12
1.2 Métodos de cuantificación de arsénico	13
1.2.1 Técnicas espectroscópicas	14
1.2.1.1 Espectrometría de Absorción Atómica (HG-AAS) y de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros (HG-AFS)	14
1.2.1.2 Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GF-AAS)	15
1.2.1.3 Plasma con Acoplamiento Inductivo con Detector de Masas (ICP-MS)	15
1.2.2 Técnicas cromatográficas y de separación	15
1.2.3 Técnicas electroquímicas	16
1.2.3.1 Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)	17
1.2.3.2 Voltamperometría de redisolución catódica (CSV)	17
1.2.3.3 Electroodos de trabajo para la cuantificación de arsénico	18
1.3 Ciclodextrinas	21
1.3.1 Estructura química	21
1.3.2 Propiedades físicas y químicas	22
1.3.3 Complejos de inclusión	24
1.3.4 Aplicación	25
1.4 Justificación	26

CAPÍTULO II OBJETIVOS	27
2.1 Objetivo general	28
2.2 Objetivos específicos	28
CAPÍTULO III METODOLOGÍA	29
3.1 Instrumentación	30
3.2 Voltamperometría	30
3.2.1 Electrodo de plata	31
3.2.1.1 Reactivos y soluciones	31
3.2.1.2 Estudio voltamperométrico	32
3.2.2 Electrodo de carbón vítreo con co-depósito de cobre	32
3.2.2.1 Reactivos y soluciones	33
3.2.2.2 Estudio voltamperométrico	33
3.3 Espectrometría de Absorción Atómica	34
3.4 Eliminación de cloruros para el análisis de muestras reales	34
3.4.1 Reactivos, soluciones y procedimiento de activación de la resina aniónica	35
3.4.2 Reactivos y soluciones para la determinación de la capacidad de intercambio iónico	36
CAPÍTULO IV DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE UN ELECTRODO DE PLATA	37
4.1 Comportamiento electroquímico del arsénico	38
4.2 Comportamiento electroquímico del arsénico con β -ciclodextrina	39
4.2.1 Influencia de la β -ciclodextrina en las etapas de determinación	41
4.2.2 Concentración óptima de la β -ciclodextrina	43
4.3 Curvas de calibración	44
4.4 Aplicación	47
4.5 Conclusiones	48
CAPÍTULO V DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO CON CO-DEPÓSITO DE COBRE	49
5.1 Comportamiento electroquímico del arsénico	50
5.2 Comportamiento electroquímico del arsénico con β -ciclodextrina	51

5.3 Optimización de las variables instrumentales	55
5.4 Optimización de las variables del sistema	58
5.5 Interferencias	61
5.6 Reducción de la ventana electroquímica de trabajo	65
5.7 Efecto de la concentración de cobre	68
5.8 Caracterización del electrodo de trabajo	69
5.9 Aplicación	71
5.10 Conclusiones	72
CAPÍTULO VI CONCLUSIONES GENERALES	74
CAPÍTULO VII REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

Cuantificación de arsénico(III) con beta-ciclodextrina por voltamperometría de redisolución anódica

RESUMEN

El arsénico es un elemento presente en la atmósfera, suelo, rocas, aguas naturales y organismos. Es movilizado en el medio ambiente a través de una combinación de procesos naturales tales como reacciones ambientales, actividad biológica y emisiones volcánicas, así como mediante un amplio espectro de actividades antropogénicas. La problemática del arsénico es el resultado de su toxicidad y fácil movilización bajo condiciones naturales, pero el hombre ha tenido un importante impacto a través de la actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas orgánicos y herbicidas, así como su uso como aditivo de alimentos para ganado y aves de corral.

Actualmente, el arsénico ha sido motivo de múltiples investigaciones, ya que es agente causal de variados cuadros de intoxicación, especialmente intoxicación crónica. Cada día se encuentran más relaciones que lo implican como un contaminante extremadamente nocivo para la salud y el medio ambiente. En comunidades de bajos recursos el agua contaminada con arsénico se ha utilizado para consumo humano sin pensar en los riesgos que corren los habitantes al estar en contacto con este elemento. La falta de metodologías analíticas económicas y asequibles agrava esta situación.

Debido a los grandes riesgos que implica la presencia de dicho elemento principalmente en agua, la comunidad científica se ha dado a la tarea de desarrollar diversas metodologías que ayuden a la detección y cuantificación de arsénico en agua y disminuir el riesgo de exposición. En la literatura se cuenta con una gran cantidad de metodologías espectroscópicas o cromatográficas que cumplen el objetivo esperado, pero suelen ser muy costosas, requieren pretratamiento de la muestra, transporte de la misma al laboratorio, emplean equipos sofisticados que son operados por personal altamente capacitado, así como elevados tiempos de análisis. En contraparte, los métodos electroquímicos son una alternativa para la cuantificación de arsénico en agua, ya que presentan alta sensibilidad, alta selectividad y emplean equipos sencillos y portátiles que los hace aptos para un trabajo a nivel de campo; sin embargo, los electrodos de trabajo

que se emplean son muy costosos (oro o platino) o tóxicos (mercurio) lo que implica que su uso sea limitado.

Considerando las enormes ventajas que aportan los métodos electroquímicos y en especial la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada, en el presente trabajo se desarrollaron metodologías para cuantificar arsénico las cuales emplean electrodos de trabajo más económicos. El primer caso es un electrodo de trabajo de plata y el segundo es un electrodo de trabajo de carbón vítreo con co-depósito de cobre. La literatura indica que la principal interferencia en la cuantificación de arsénico es el cobre, pero bajo las condiciones de trabajo dicha interferencia puede ser minimizada. Ambos casos requieren de la presencia de la β -ciclodextrina, la cual ayuda a aumentar la sensibilidad del sistema y de esta manera se logra llegar a límites de detección más bajos para dar seguimiento a las normas oficiales. Los resultados que se obtuvieron tras analizar muestras de agua contaminada con arsénico y ser contrastadas con la metodología convencional fueron estadísticamente equivalentes.

Las metodologías desarrolladas demostraron que es posible realizar la cuantificación de arsénico de manera económica utilizando electrodos de trabajo sencillos. Dicha tecnología es especialmente viable para el análisis de arsénico en agua, en beneficio de las comunidades de bajos recursos que día a día están en contacto con este elemento.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES



I. ANTECEDENTES

El arsénico es uno de los elementos más importantes en el planeta, debido a su alta toxicidad a bajas concentraciones, así como ser bien conocido por ser causante de cáncer. La exposición a altos niveles de arsénico puede ocasionar problemas al ser humano, que van desde síntomas gastrointestinales hasta arsenicosis, la cual es resultado de una exposición prolongada principalmente por su ingesta a través de agua contaminada (Camacho et al., 2011). La contaminación de agua con arsénico es un problema de salud mundial que actualmente tiene en alerta a toda la población expuesta a suministros remotos que carecen de control.

El arsénico es usualmente distribuido a través de especies solubles en agua, especies suspendidas y fases sedimentarias. El reservorio principal son los sedimentos, ya que el arsénico se acumula en ellos (Camacho et al., 2011).

La exposición del ser humano a altas concentraciones de arsénico favorece el desarrollo de efectos a nivel respiratorio, gastrointestinal, hematológico, hepático, renal, dérmico, neurológico e inmunológico y en los niños puede afectar su sistema nervioso central, además de poder ser acumulado en las uñas y el cabello.

El arsénico está ampliamente distribuido en el medio ambiente en diversas formas que pueden ser transformadas por acción microbiana u otros procesos. Se encuentra en muchas formas alotrópicas y tiene propiedades metálicas y no metálicas; se presenta de forma natural en rocas sedimentarias, volcánicas y en aguas termales. En la naturaleza se puede encontrar con mayor frecuencia en forma de sulfuro de arsénico (oropimente, As_2S_3) y arsenopirita ($FeAsS$) generalmente como impurezas en depósitos mineros.



Además de encontrarse de forma natural, su presencia se debe a su variedad de aplicaciones industriales, incluyendo su aplicación en el tratamiento de madera y su uso en pesticidas. La contaminación por arsénico antropogénico es el resultado de una variedad de actividades como: la manufactura de metales y aleaciones, refinación de petróleo y en la quema de combustibles fósiles. Estas actividades han contribuido significativamente a la contaminación de arsénico en el mundo (Melamed, 2005).

1.1 ARSÉNICO

El arsénico (As, P.A. 74.921 uma, N.A. 33) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, hidrósfera y biósfera; aproximadamente el 5×10^{-4} % de la corteza terrestre corresponde a minerales complejos.

La presencia de arsénico en el medio ambiente proviene de fuentes naturales, tales como: la mineralización, actividad biológica y emisiones volcánicas (Litter et al., 2009); sin embargo existe una importante contribución a partir de actividades antropogénicas (procesos industriales), ya que en su forma metálica se usa en aleaciones de plomo y cobre y el de alta pureza para producir semiconductores de arseniuro de galio y arseniuro de indio. Los compuestos de arsénico son utilizados en la minería, la fundición de metales, pesticidas, plaguicidas (cosechas de algodón) o como conservador de madera (Litter et al., 2009).

En la naturaleza, el arsénico se puede encontrar en cuatro estados de oxidación: As(V), As(III), As⁰ y As(III-); tanto en formas orgánicas como inorgánicas las cuales están ampliamente distribuidas en aire, suelo y agua (Pradosh y Anupama, 2002).



1.1.1 El arsénico en el mundo

El arsénico es un elemento presente en todo el mundo; en la corteza terrestre ocupa el lugar número 20 en abundancia, el 14° en agua de mar y el 12° en el cuerpo humano. La concentración promedio de arsénico en rocas ígneas y sedimentarias es de 2 mg/kg; en la mayoría de las rocas la concentración oscila entre 0.5 y 2.5 mg/kg. También se encuentra en sedimentos marinos, donde puede alcanzar concentraciones de hasta 3000 mg/kg. (Mandal y Suzuki, 2002).

Naturalmente el arsénico se encuentra en 200 formas de minerales diferentes, de los cuales 60% son arsenatos, 20% sulfuros y sulfosales y el resto incluye arsenitos, óxidos, silicatos y arsénico elemental, pero sólo algunas se pueden encontrar en cantidades significativas (Tabla I).

Tabla I. Principales minerales de arsénico presentes en la naturaleza (Mandal y Suzuki, 2002; Litter et al., 2009).

Mineral	Composición	Presencia
Arsénico	As	Venas hidrotermales
Rammelsbergita	NiAs ₂	Venas mesotermales.
Safflorita	(CoFe)As ₂	Venas mesotermales.
Seligmannita	PbCuAsS ₃	Venas hidrotermales.
Niccolita	NiAs	Filonos y noritas.
Realgar	AsS	Asociado con oropimente, arcillas y carbonatos.
Oropimente	As ₂ S ₃	Venas hidrotermales y producto de sublimación de emanaciones volcánicas.
Cobaltita	CoAsS	Depósitos de rocas metamórficas.
Arsenopirita	FeAsS	Mineral de arsénico más abundante.
Tennantita	(CuFe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	Venas hidrotermales.
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	Venas hidrotermales.
Arsenolita	As ₂ O ₃ (cúbica)	Mineral secundario formado por oxidación de arsenopirita, arsénico nativo y otros minerales.
Claudetita	As ₂ O ₃ (monoclínica)	Mineral secundario formado por oxidación de realgar, arsenopirita y otros minerales.
Hematolita	(MnMg) ₄ Al(AsO ₄)(OH) ₈	Mineral en fisuras de rocas metamórficas.
Adamita	Zn ₂ (OH)(AsO ₄)	Mineral secundario.
Domeikita	Cu ₃ As	Venas formadas a temperatura moderada.
Lollingita	FeAs ₂	Venas mesotermales.



1.1.2 El arsénico en el agua

El arsénico está presente en agua por la disolución natural de depósitos geológicos, la descarga de los efluentes industriales y la sedimentación atmosférica. En aguas superficiales, el arsénico está presente como As(III) y As(V), siendo las especies metiladas y dimetiladas menos abundantes (Figura 1).

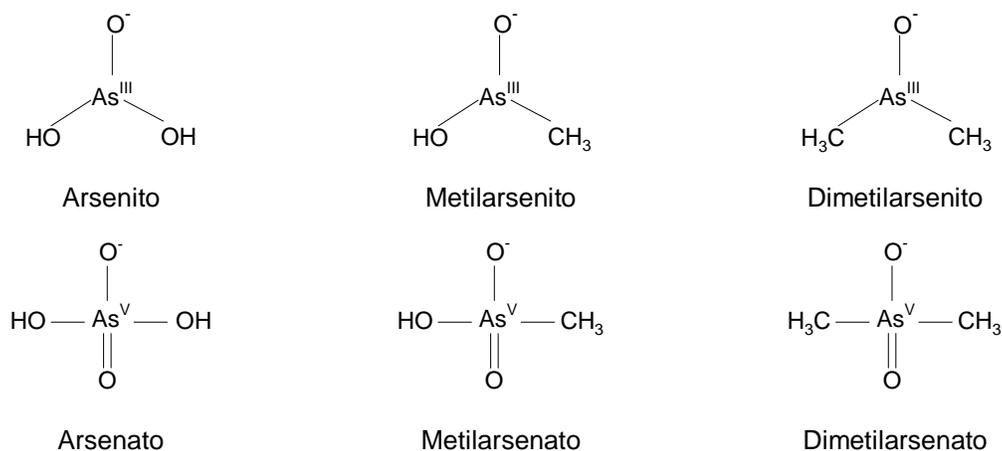


Figura 1. Especies de arsénico que se encuentran en agua (Hung et al., 2004)

La especie predominante es el As(V) debido a la oxidación que provoca la presencia de oxígeno; sin embargo bajo condiciones de reducción generalmente en los sedimentos de los lagos o aguas subterráneas, predomina el As(III), pero también puede existir el As(V). Los microbios, plantas y animales pueden convertir los compuestos químicos de arsénico inorgánico en compuestos orgánicos.

1.1.3 Contaminación por arsénico

A nivel mundial, la presencia de arsénico en ciertos lugares supera los límites máximos permisibles que indica la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés *World Health Organization*). Algunos de los sitios son: Estados Unidos de América, China, Chile, Bangladesh, Taiwán, Argentina, Vietnam,



Pakistán, Polonia, Hungría, Nueva Zelanda, Japón e India (Mohan y Pittman, 2007).

En México se ha encontrado arsénico (natural o antropogénico) en cuerpos de agua que se utilizan para abastecimiento y consumo en las regiones de Nuevo León, Coahuila, Durango, Hidalgo, Guanajuato, Zacatecas, Chihuahua, Morelos, Aguascalientes, Puebla, Sonora, Jalisco y San Luis Potosí (McClintock et al., 2012). En la Figura 2 se indican las zonas de la República Mexicana afectadas por la presencia de arsénico.



Figura 2. Zonas de la República Mexicana contaminadas con arsénico.

1.1.3.1 Fuentes naturales

La principal fuente natural de arsénico la constituyen las rocas de origen volcánico, cuyo proceso de erosión libera dicho elemento; también se encuentra en rocas marítimas, sedimentarias, yacimientos hidrotermales y combustibles fósiles, incluyendo carbón y petróleo.

La liberación y la movilización de arsénico de las diversas fuentes provoca que esté presente en aire, suelo y agua en formas diferentes. Las formas más



comunes son la arsenopirita (FeAsS) y el oropimente (As_2S_3), los cuales son el punto de partida para la introducción de arsénico a los cuerpos de agua. En el ciclo natural del arsénico participan un gran número de reacciones químicas y biológicas, tales como la oxidación, reducción, adsorción, precipitación, metilación y volatilización que ayudan a controlar la disponibilidad de arsénico a la que el ser humano está expuesto (Figura 3) (Pradosh y Anupama, 2002).

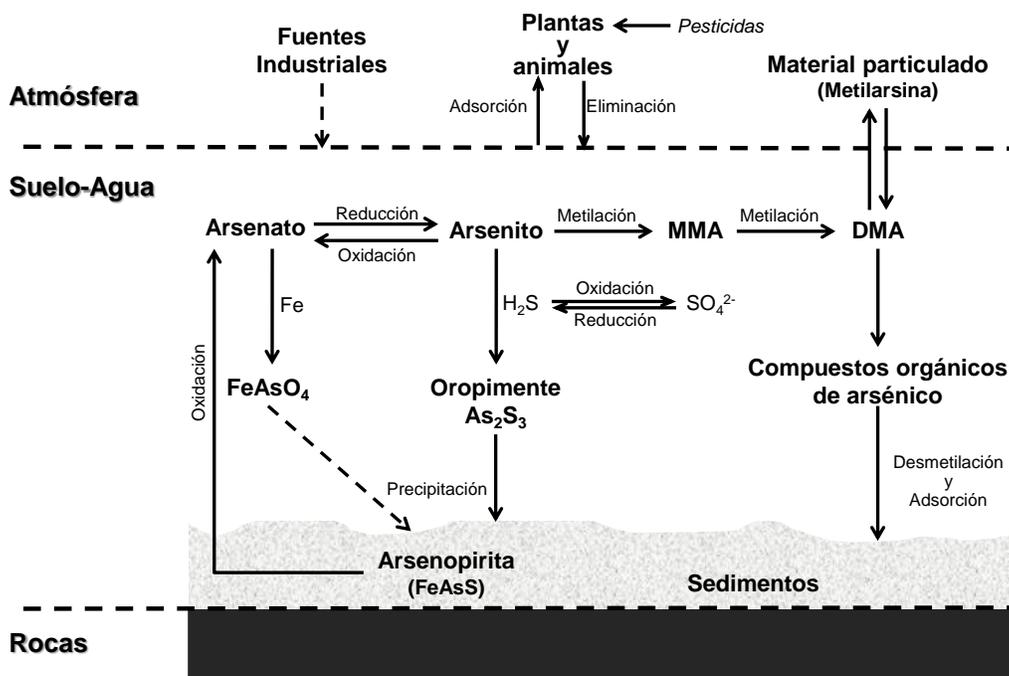


Figura 3. Ciclo del arsénico (Pradosh y Anupama, 2002).

1.1.3.2 Fuentes antropogénicas

Las actividades antropogénicas han alterado significativamente el ciclo natural del arsénico y con ello la concentración de este en el medio ambiente, la cual ha ido aumentando. El arsénico ha contaminado el suelo, ya que se ha usado en un gran número de compuestos en la agricultura como agentes antiparasitarios y herbicidas, también ha tenido impacto la presencia de subproductos de la minería, y la fundición de metales, procesamiento y quema de combustibles fósiles, que



traen como consecuencia que se deposite arsénico gradualmente en el suelo, contaminando las aguas subterráneas (Wang y Mulligan, 2006).

La cantidad de arsénico en la atmósfera se incrementa por emisiones industriales, fundición de metales, que se suman a la cantidad natural y provocan cambios en el ciclo del arsénico. En la Figura 4 se muestran las principales actividades antropogénicas que modifican el ciclo del arsénico.

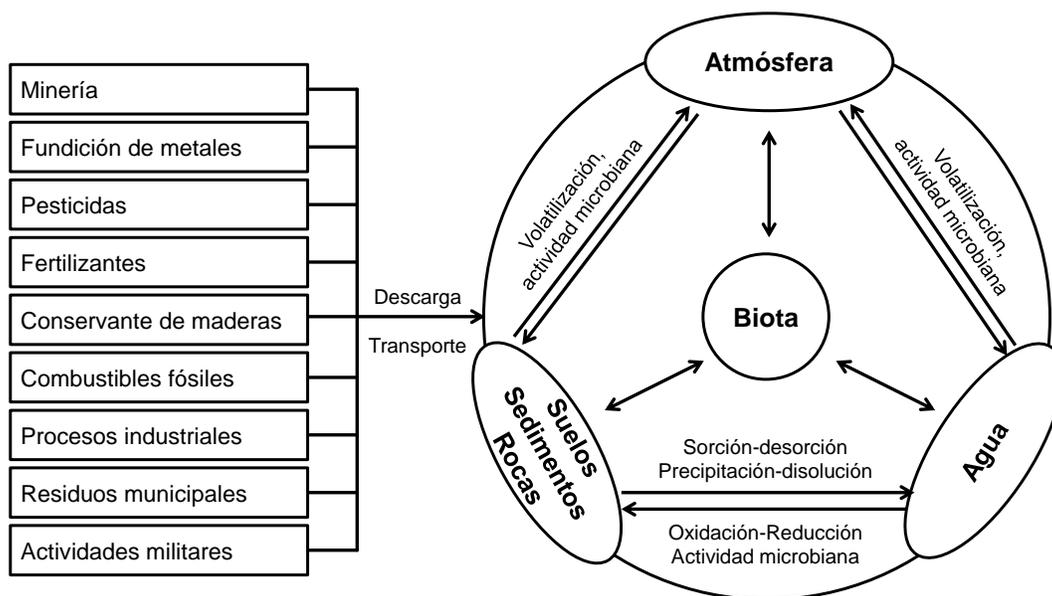


Figura 4. Impacto de las fuentes antropogénicas al ciclo del arsénico (Wang y Mulligan, 2006).

Más del 80% de los compuestos de arsénico se han utilizado en la manufactura de productos para la agricultura, como insecticidas, herbicidas, fungicidas, conservadores de madera, colorantes y medicamentos para erradicar la presencia de parásitos como la tenia en ovejas y ganado (Tchounwou et al., 2004).

1.1.4 Química del arsénico

Las especies de arsénico más comunes son las que presentan estados de oxidación trivalente y pentavalente, tanto en formas inorgánicas y orgánicas, donde el arsénico está unido a átomos de carbono de forma covalente. En la



Figura 5 se muestran las estructuras más comunes de los compuestos de arsénico presentes en la naturaleza, siendo las especies inorgánicas más tóxicas para el ser humano.

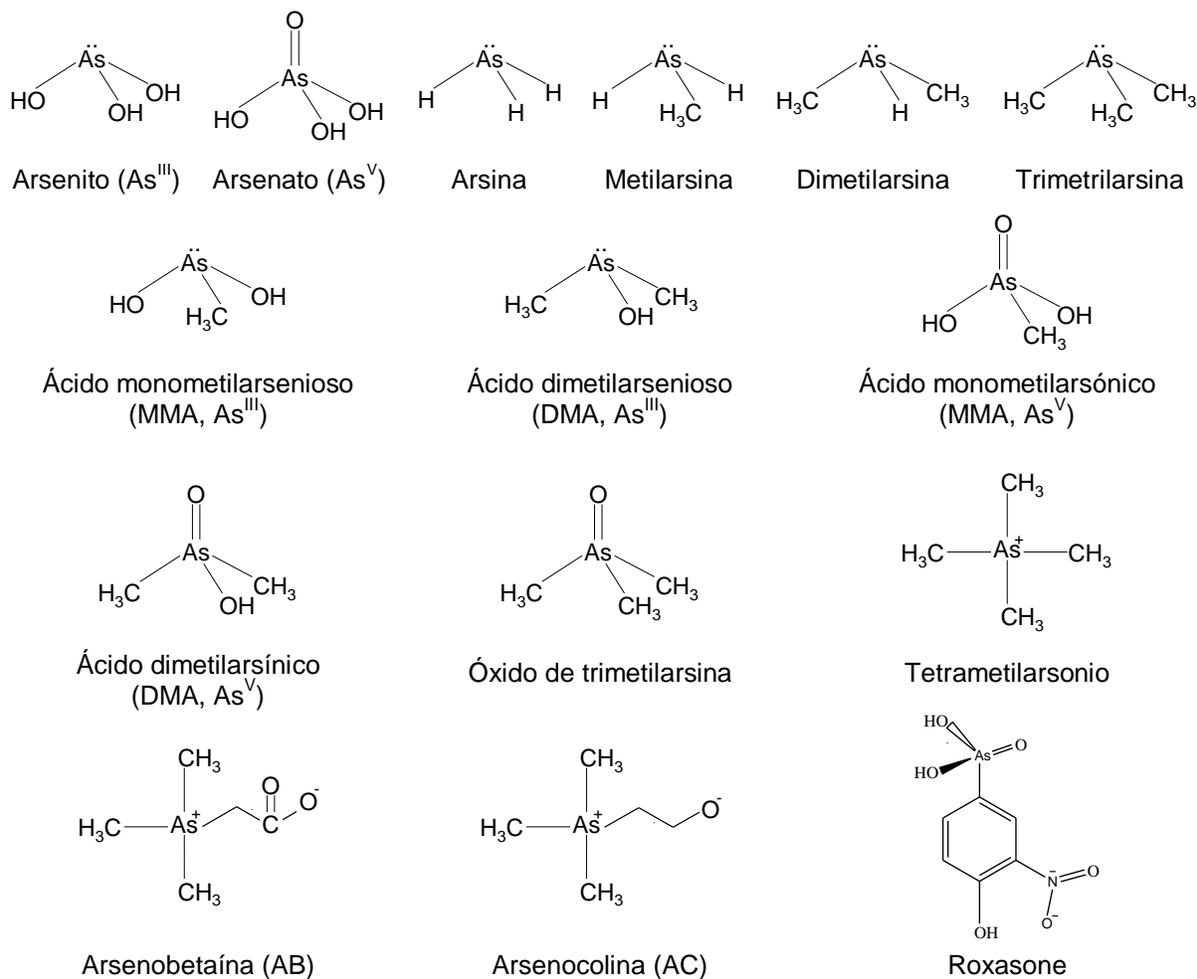


Figura 5. Estructuras de compuestos comunes de arsénico (Henke, 2009).

El predominio de las especies de arsénico depende directamente del pH, la cantidad de oxígeno disponible y otros factores ambientales. En condiciones reductoras la especie más abundante es el As(III) del cual existen diferentes formas de acuerdo al pH (Figura 6a). Sin embargo, en condiciones oxidantes se favorece la formación de especies de As(V) (Figura 6b).

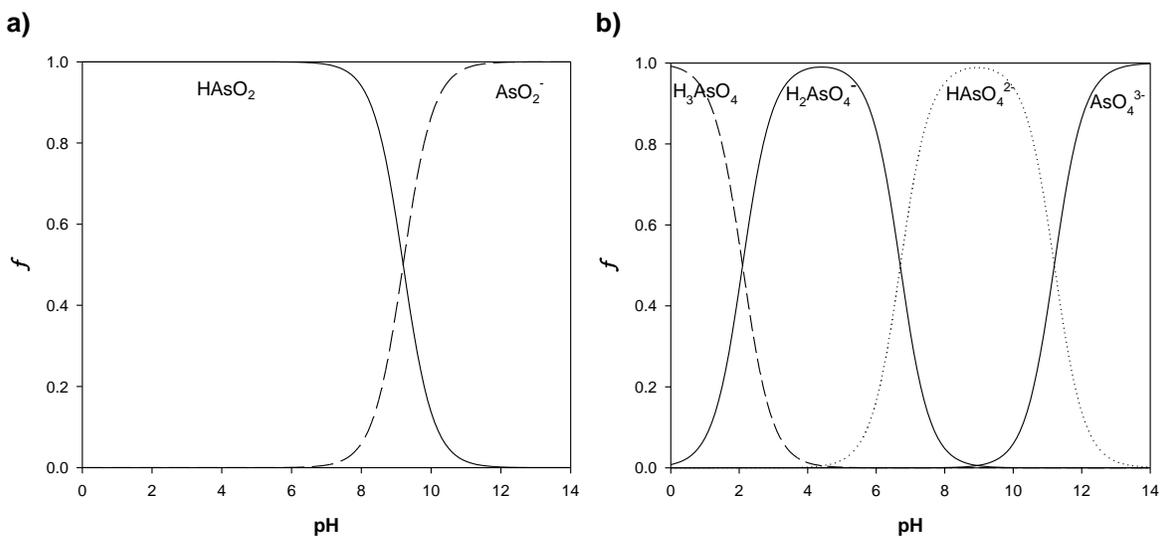


Figura 6. Especies de arsénico en función del pH. a) DDE para As(III), $\log \beta=9.2$ y b) DDE para As(V), $\log \beta_1=11.2$, $\log \beta_2=17.9$ y $\log \beta_3=20.0$ (Ringbom, 1963).

1.1.5 Toxicidad

La especiación de arsénico en el medio ambiente es de gran interés debido a los diferentes niveles de toxicidad exhibidos por las distintas especies. En general, se ha considerado al arsenito como la forma inorgánica más tóxica, 10 veces más que el arseniato y a los compuestos inorgánicos más tóxicos que los orgánicos; por ello se ha definido el siguiente orden de toxicidad de forma ascendente (Galán-Vidal et al., 2007):



Las especies metiladas de As(III) y As(V) poseen una toxicidad variada, pero menor a la reportada para especies inorgánicas; la arsenobetaína y arsenocolina son virtualmente no tóxicas (Litter et al., 2009).

Los niveles de arsénico presentes en el ambiente son variables, ya que es un elemento con alta movilidad y capacidad de transformación, pudiendo sorberse o desorberse de partículas, cambiar de estado de oxidación al reaccionar con el



oxígeno u otras moléculas presentes en el aire, suelo, agua o por acción microbiana (Litter et al., 2009).

Las principales vías de ingreso al organismo en orden de importancia son: la digestiva, la inhalatoria y la vía cutánea. Actualmente están completamente definidos sus efectos adversos a la salud y su incidencia alcanza ya cifras muy altas. La toxicidad del arsénico depende de su estado de oxidación y de la dosis suministrada, manifestándose como intoxicación aguda o intoxicación crónica.

El arsénico tiene muchos órganos blanco, entre ellos: piel, tracto respiratorio, sistema cardiovascular, sistema inmune, aparato genitourinario, aparato reproductivo, aparato gastrointestinal y sistema nervioso. La dosis letal para seres humanos se ha establecido en un intervalo de 1-3 mg As/kg (Aksentijević et al., 2012; Phan et al., 2012). Un resumen de los efectos tóxicos del arsénico principalmente en la piel se muestra en la Tabla II.

Tabla II. Resumen de los efectos tóxicos del arsénico sobre la piel (CNA, 2007).

Concentración	Comentario
0 – 10 $\mu\text{g L}^{-1}$	Sin efectos.
10 – 200 $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentración tolerable, con bajo riesgo de cáncer en la piel.
200 – 300 $\mu\text{g L}^{-1}$	Posibles lesiones en piel. Se incrementa el riesgo de contraer cáncer en la piel después de un largo periodo de exposición.
300 – 600 $\mu\text{g L}^{-1}$	Posibles efectos adversos en personas sensibles; la exposición durante un corto periodo no tiene efectos. Lesiones en la piel que incluyen hiperpigmentación después de un largo periodo.
600 – 1 000 $\mu\text{g L}^{-1}$	Aparecen síntomas de envenenamiento crónico como lesiones en piel e hiperpigmentación después de un largo periodo de exposición.
1 000 – 10 000 $\mu\text{g L}^{-1}$	Puede provocar cáncer y muerte.
>- 10 000 $\mu\text{g L}^{-1}$	Muerte por envenenamiento agudo.

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) y la Organización Mundial de la Salud (WHO) han considerado al arsénico como un elemento altamente nocivo a la salud que ocasiona enfermedades cardiovasculares, gastrointestinales, mutagénicas y



diversos tipos de cáncer (piel, pulmón y vejiga) (Melamed, 2005, Priyabrata et al., 2010).

El ser humano es blanco de altos riesgos de exposición que se pueden dar por inhalación (emisiones industriales, combustión de carbón o gases de combustión), absorción dérmica o ingesta de alimentos y agua contaminados (Litter et al. 2009), siendo esta última la más preocupante, ya que el arsénico se encuentra con frecuencia en agua destinada a consumo humano.

1.1.6 Normatividad

Considerando que la población de bajos recursos es más propensa al contacto de agua contaminada con arsénico, surge la necesidad de establecer lineamientos que supervisen su concentración, con la finalidad de reducir el riesgo a la población que consume dicha agua.

Las normas de la Organización Mundial de la Salud han reportado una concentración máxima permisible de arsénico en agua de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (WHO, 2001); sin embargo, en México dicho límite se ha ido ajustando anualmente (Tabla III), de acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994, por lo tanto en el año 2005 el límite máximo permisible de arsénico en agua potable quedo establecido en $25 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabla III. Tabla de cumplimiento gradual (NOM-127-SSA1-1994).

Límite máximo permisible ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Año
50	< 2001
45	2001
40	2002
35	2003
30	2004
25	2005



1.2 MÉTODOS DE CUANTIFICACIÓN DE ARSÉNICO

Como parte de la respuesta a la problemática anteriormente mencionada, surge la necesidad de monitorizar la concentración de arsénico presente en agua contaminada mediante metodologías que permitan una alta sensibilidad y selectividad a bajas concentraciones, por ello se han desarrollado una gran variedad de métodos analíticos que permiten cuantificar arsénico en medio acuoso y mantener un control del agua que se suministra a la población (Tabla IV). Hay distintos métodos y cada uno de ellos se utiliza dependiendo de las necesidades experimentales.

Tabla IV. Principales métodos analíticos para la cuantificación de arsénico y sus características (Mays y Hussam, 2009; Melamed, 2005).

Técnica	Método	Características
Espectroscopía	<ul style="list-style-type: none">• Absorción atómica con generador de hidruros• Absorción atómica con horno de grafito	Análisis centralizado Elevado costo Pretratamiento de la muestra Equipos sofisticados Alta sensibilidad
Cromatografía	<ul style="list-style-type: none">• Cromatografía iónica• Cromatografía de fase inversa• Electroforesis capilar	Análisis centralizado Elevado costo Elevado tiempo de análisis Posible especiación Alta selectividad
Electroquímica	<ul style="list-style-type: none">• Voltamperometría de redisolución anódica• Voltmperometría de redisolución catódica	Uso de electrodos tóxicos y costosos Requiere atmósfera inerte Análisis descentralizado Bajo costo Alta sensibilidad y selectividad Determinación directa de As ^{III} Posible especiación



1.2.1 Técnicas espectroscópicas

Las técnicas que destacan para la cuantificación de arsénico, son: la Espectrometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruros (HG-AAS), la Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GF-AAS) y Plasma de Acoplamiento Inductivo con Detector de Masas (ICP-MS), ya que permiten hacer la determinación a nivel de trazas, por ello son las metodologías indicadas en las normas oficiales para la cuantificación de arsénico. Sin embargo, dichas técnicas no permiten realizar especiación de las muestras de arsénico (Karthikeyan et al., 1999; Yin et al., 2002), asimismo consumen tiempo, son costosas, requieren personal altamente capacitado para el manejo de equipos sofisticados y por ende transporte de la muestra al laboratorio (no permite análisis *in-situ*).

1.2.1.1 Espectrometría de Absorción Atómica (HG-AAS) y de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros (HG-AFS)

La absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS) es el método más popular para la detección de arsénico inorgánico, utiliza borohidruro de sodio (NaBH_4) o borohidruro de potasio (KBH_4) como agentes reductores para la conversión total a arsina (AsH_3). La inclusión de la generación de hidruros incrementa la sensibilidad y reduce las interferencias (metales de transición); sin embargo los mismos metales de transición fungen como tal porque reaccionan con el agente reductor formando un precipitado que trae como consecuencia la descompensación de la evolución de hidruros (Hung et al., 2004). Reportes existentes indican que el límite de detección alcanzado es de $0.05 \mu\text{g L}^{-1}$ para HG-AAS (Karthikeyan et al., 1999) y $9 \mu\text{g L}^{-1}$ para HG-AFS (Yin et al., 2002).



1.2.1.2 Espectrometría de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GF-AAS)

La GF-AAS es la técnica más confiable para la determinación de arsénico y está basada en la absorción de átomos libres producidos por la muestra depositada en un pequeño tubo de grafito el cual se somete a altas temperaturas por medio de una resistencia eléctrica; sin embargo, se requiere de pre-concentración con el objetivo de incrementar la sensibilidad. La pérdida de arsénico durante la atomización se previene modificando la muestra con sales de níquel y paladio (Hung et al., 2004) de tal manera que el límite de detección reportado se encuentra en el orden de $0.002 \mu\text{g L}^{-1}$ (Marawi et al., 1994).

1.2.1.3 Plasma con Acoplamiento Inductivo con Detector de Masas (ICP-MS)

El ICP usa el plasma para ionizar todas las formas de arsénico, se usa en conjunto con MS para la eliminación de pretratamientos. Es una técnica extensamente aplicada a la detección de arsénico. La interferencia principal es la presencia de cloruros en la muestra, ya que se forma cloruro de argón ($^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$) en el plasma, el cual tiene la misma masa que el arsénico (^{75}As). ICP-MS es una de las principales técnicas empleadas en la determinación de arsénico, debido a su alta sensibilidad y selectividad, ya que puede determinar niveles traza de arsénico y realizar la determinación simultáneamente con Bi, Sb y Hg (Hung et al., 2004). Los límites de detección que alcanza son de $0.012 \mu\text{g L}^{-1}$ (Feng et al., 1998)

1.2.2 Técnicas cromatográficas y de separación

Las técnicas cromatográficas ofrecen excelentes posibilidades de separación de todas las especies de arsénico presentes en la muestra, siendo la cromatografía de gases con detector de ionización de flama la más usada para la especiación de arsénico (Jain y Ali, 2000). Es interesante mencionar que la cromatografía de



gases (GC) involucra la conversión de compuestos de arsénico inorgánicos y metilados en sus complejos de dietilditiocarbamato.

Las técnicas cromatográficas han mostrado ser una excelente alternativa para cuantificar arsénico debido a la alta selectividad y capacidad de especiación del sistema; sin embargo, se requiere de tiempos prolongados de análisis e instrumentación costosa ya que necesita acoplarse a otras técnicas para la detección del analito de interés y poder cuantificarlo. La cromatografía no es una técnica de análisis *in-situ* y no permiten detectar concentraciones por debajo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Beckermann, 1982; Priyabrata et al., 2010).

Por otra parte, la electroforesis capilar es una técnica que puede extraer y separar especies iónicas de matrices medioambientales. Para medir concentraciones de estas especies requiere de métodos alternos para la detección de arsénico. La electroforesis capilar puede acoplarse a un sistema UV para hacer la detección de arsénico con límites de detección menores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$, por lo que puede considerarse un método con alta sensibilidad (Melamed, 2005).

1.2.3 Técnicas electroquímicas

Los métodos electroquímicos son una excelente alternativa para la determinación de arsénico, ya que reportan determinaciones a bajas concentraciones y tienen la ventaja con respecto a los espectroscópicos en sensibilidad, selectividad y sobre todo en especiación (Mays y Hussam, 2009), además de emplear equipos muy sencillos que incluso pueden ser portátiles con la finalidad de facilitar el análisis a nivel de campo. Entre estas técnicas se encuentra la voltamperometría de redisolución que se caracteriza por su selectividad a As(III), alta sensibilidad y bajos límites de detección que pueden ser comparados con otras técnicas.

En el análisis voltamperométrico se mide la intensidad de corriente que atraviesa un electrodo por aplicación de una diferencia de potencial. Las diferentes técnicas voltamperométricas se distinguen, esencialmente, por la diferente forma de



variación del potencial aplicado con el objetivo de disminuir los límites de detección (Litter et al., 2009). Entre la gran variedad de técnicas voltamétricas, las más utilizadas en la cuantificación de arsénico son la voltamperometría de redisolución anódica y catódica (Cavicchioli et al, 2004; Hung et al., 2004).

1.2.3.1 Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)

La voltamperometría de redisolución anódica es el método más común para la determinación de arsénico a nivel de trazas en medio acuoso. El método consta fundamentalmente de dos etapas: inicialmente se impone un potencial adecuado para reducir el analito en la superficie del electrodo (etapa de deposición) y posteriormente el depósito es re-oxidado mediante un barrido de potencial (etapa de redisolución) (Clark y Fritsch, 2004). La magnitud del pico anódico es proporcional a la cantidad de analito presente en la muestra. Varios tipos de electrodos de trabajo han sido usado para la cuantificación de arsénico, como lo son: oro (Au, 46%), película de Au depositada sobre electrodos de carbono (grafito y carbón vítreo) (20%), mercurio (Hg, 16%), platino (Pt, 12%) y diamante dopado con boro (B, 2%). Así mismo se han utilizado diferentes electrolitos soporte: HCl (42.4%), H₂SO₄ (11.9%), HNO₃ (11.9%) buffer de fosfato salino (PBS) (5.1%) y H₃PO₄ (3.4%) (Mays y Hussam, 2009).

1.2.3.2 Voltamperometría de redisolución catódica (CSV)

La voltamperometría de redisolución catódica ha sido utilizada clásicamente para la determinación de aniones; al igual que la redisolución anódica consta de dos etapas: la acumulación que involucra la deposición inducida para inmovilizar el analito en el electrodo de trabajo y posteriormente la redisolución mediante un barrido catódico (He, 2004). En la determinación de arsénico se emplea un electrodo de trabajo de Hg, el cual presenta la desventaja de ser muy tóxico y genera problemas en la eliminación de los desechos. Actualmente se tienen reportes de electrodos de trabajo de mercurio (Hg), amalgama de cobre-mercurio



(Cu-Hg) y bismuto (Bi) depositado sobre electrodos de grafito (Mays y Hussam, 2009).

1.2.3.3 Electrodo de trabajo para la cuantificación de arsénico

Actualmente es necesario contar con metodologías analíticas que permitan cuantificar arsénico de una manera sencilla, rápida, confiable y económica. Las técnicas voltamperométricas son una excelente opción.

Con base en los fundamentos anteriores, la comunidad científica se ha dado a la tarea de desarrollar metodologías que sirvan para la cuantificación de As(III) y permitan monitorizar la concentración de este elemento en el agua para dar seguimiento a las normas oficiales. No obstante que los electrodos de trabajo más utilizados (Tabla V) son muy costosos y tóxicos, muestran bajos límites de detección, por ello tienen un amplio uso en la determinación de arsénico a pesar del transcurso de los años.

Tabla V. Electrodo voltamperométricos para la cuantificación de arsénico.

Método Analítico	Electrodo de trabajo	Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referencia
SWCSV	Hg	0.500	Arancibia et al., 2006
CSV	Hg	0.300	He et al., 2007
CSV	Hg	0.020	Piech y Kubiak, 2007a
ASV	Au	0.015	Salaün et al., 2007
SWASV	Au	0.020	Bikash y C., 2008
LSV	Au	0.040	Du et al., 2009
CSV	Au	0.037	Gibbon-Walsh et al., 2010
CSV	Hg	0.200	Grabarczyk, 2010
ASV	Au	0.060	Giacomino et al., 2011
CSV	Au	0.200	Gibbon-Walsh et al., 2011
DPASV	Au	0.070	Alves et al., 2011
ASV	Au	0.007	Salaün at al., 2012

SWCSV: voltamperometría de redisolución catódica de onda cuadrada. CSV: voltamperometría de redisolución catódica. ASV: voltamperometría de redisolución anódica. SWASV: voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada. LSV: voltamperometría lineal de barrido. DPASV: voltamperometría de redisolución anódica diferencial de pulsos.



Con el objetivo de minimizar costos, se han desarrollado metodologías que utilizan electrodos de trabajo más económicos, aunque alcanzan límites de detección un poco mayores a los obtenidos por electrodos convencionales. No obstante, permiten dar seguimiento a las normas oficiales, como en el caso de electrodos de trabajo de carbono donde en su superficie se depositan nanopartículas de oro (Au), platino (Pt), cobalto (Co) y bismuto (Bi) (Tabla VI), lo que las hace metodologías más rentables para su uso en aquellos sitios donde es de suma importancia realizar monitoreos constantes de arsénico en agua y no se tienen los recursos suficientes para llevar a cabo una metodología convencional.

Tabla VI. Electrodos voltamperométricos modificados para la cuantificación de arsénico.

Método Analítico	Electrodo de trabajo	Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referencia
VC	Ir/BDD	1.500	Ivandini et al., 2006
LSV	Au/ITO	5.000	Dai y Compton, 2006a
VC	Pt/CV	2.100	Dai y Compton, 2006b
CSV	DDTC-Na/Hg	0.004	Piech et al., 2007b
SWCSV	Bi/G	0.700	Jiajie y Nagaosa, 2007
DPASV	Au/D	0.005	Song y Swain, 2007
DPSV	PEDOT/CV	0.500	Manisankar et al., 2008
ASV	Au/BDD	5.000	Yamada et al., 2008
VC	Co/CV	0.820	Salimi et al., 2008
SWASV	Au/CNTs	0.100	Xiao et al., 2008
LSV	Pt/CV	0.100	Xu et al., 2008
ASV	Au/G	0.400	Khairy et al., 2010
VC	Pt-Fe/CV	0.750	Shin y Hong, 2010
DPV	Chitosan/CV	50.00	Martínez-Huitle et al., 2010
VC	Glutamina-Nafion/Pt	2.720	Yusof et al., 2011
SWASV	EGO/CV	0.750	Ramesha y Sampath, 2011
DPV	MPS/Au	34.00	Ottakam et al., 2012
DPASV	Ag/CV	1.200	Prakash et al., 2012
DPASV	MEA/Au	0.020	Li et al., 2012
SWASV	Mn/Au	0.015	Gibbon-Walsh et al., 2012
VC	BDD	270.0	Fuku et al., 2012

VC: voltamperometría cíclica. LSV: voltamperometría lineal de barrido. CSV: voltamperometría de redisolución catódica. SWCSV: voltamperometría de redisolución catódica de onda cuadrada. DPASV: voltamperometría de redisolución anódica por diferencial de pulsos. DPSV: voltamperometría de redisolución por diferencial de pulsos. ASV: voltamperometría de redisolución anódica. SWASV: voltamperometría de redisolución anódica. DPV: voltamperometría por diferencial de pulsos.

BDD: diamante dopado con boro. ITO: óxido de indio-estaño. CV: carbón vítreo. DDTC: dietilditiocarbamato de sodio. G: grafito. D: diamante. PEDOT: poli(3,4-etilenoxitiofeno). CNT: nanotubos de carbono. EGO: óxido de grafeno exfoliado. MPS: 3-mercapto-1-propensulfonato de sodio. MEA: mercaptoetilamina.



Actualmente se cuenta con un reporte que demuestra un análisis más rentable basado en electrodos serigráficos y cilíndricos de carbono (con co-depósito de plata) y de plata, que han mostrado límites de detección de 3.9 y 7.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para los electrodos de carbono, así como 5.5 y 2.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ para electrodos de plata respectivamente (Méndez-Cortés, 2010).

La principal desventaja de los desarrollos anteriormente mencionados radica en que la selectividad de este tipo de electrodos se ve particularmente afectada por la presencia de iones cloruro y cobre como se puede observar en la Figura 7.

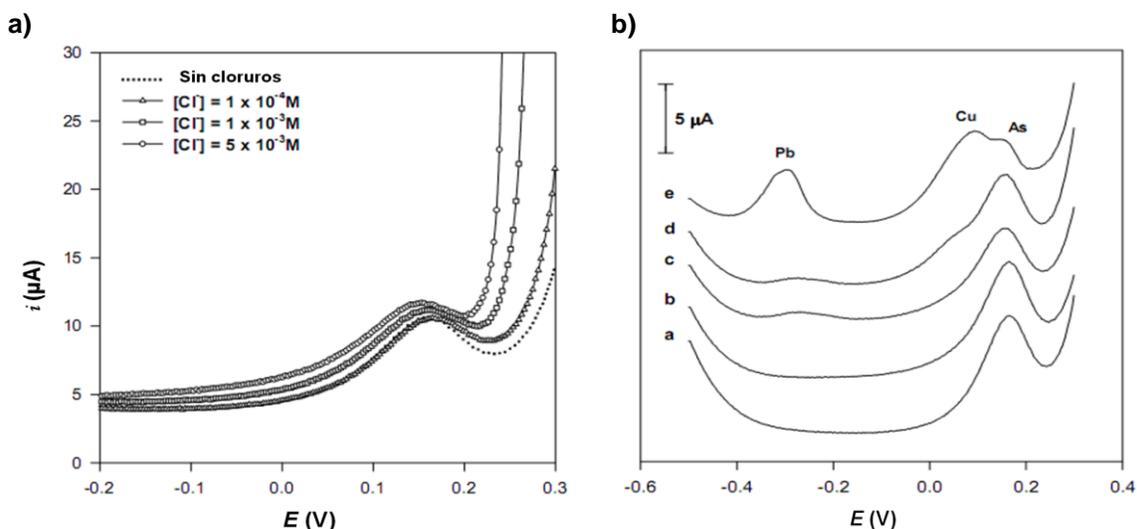


Figura 7. a) Voltamperograma de onda cuadrada de 0.3 mg L^{-1} de As(III) en HNO_3 0.1 mol L^{-1} para diferentes concentraciones de cloruros. Condiciones: amplitud 17 mV, paso de potencial 3 mV, frecuencia 250 Hz, potencial de deposición -0.5 V y tiempo de deposición 180 s. b) Voltamperograma de onda cuadrada para diferentes metales interferentes (Méndez-Cortés, 2010).

En la Figura 7a, se observa el efecto que tiene la presencia de iones cloruro en la muestra; es decir, el muro de oxidación se va recorriendo hacia potenciales catódicos conforme incrementa la concentración de iones cloruro, por lo que a concentraciones mayores a $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ya no es posible ver la señal correspondiente a la oxidación de arsénico ($E_{\text{oxid}} = 0.15 \text{ V}$) (Méndez-Cortés, 2010). Por otra parte, cuando está presente el cobre en la muestra (Figura 7b) se observa el solapamiento de las señales lo que trae consigo una cuantificación errónea de



la concentración de arsénico, además de la formación de un compuesto intermetálico entre ambas especies (Mays y Hussam, 2009).

1.3 CICLODEXTRINAS

Las ciclodextrinas (CDs) son compuestos macrocíclicos que se obtienen durante la degradación enzimática del almidón formando una estructura tioridal, rígida y con una cavidad interior de volumen específico. Las ciclodextrinas como materiales polihidroxilados han sido objeto de estudio debido a su uso en una amplia gama de reacciones, siendo el ataque electrofílico al grupo OH la reacción más estudiada. A pesar de su alta solubilidad en agua, la cavidad interna de las ciclodextrinas es apolar y estos compuestos son capaces de producir complejos anfitrión-huésped mediante la inclusión de moléculas hidrófobas (Martínez y Gómez, 2007).

La importancia de las ciclodextrinas en la actualidad se ha observado en el rápido desarrollo que han tenido en el mercado sobre todo en el constante número de trabajos de investigación en los últimos años.

1.3.1 Estructura química

Las ciclodextrinas pertenecen a la familia de los oligosacáridos cíclicos constituidos por unidades de α -D-glucopiranosas unidas por enlaces (1,4) glucosídicos (Figura 8) y dependiendo del número de unidades de D-glucopiranosas que integran a cada macrociclo se asigna el nombre a la estructura.

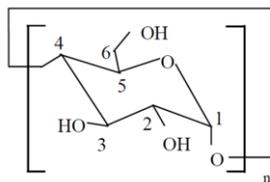


Figura 8. Estructura de la D-glucopiranosas, unidad fundamental de las ciclodextrinas.

Las estructuras más comunes de las ciclodextrinas son la α , β , y γ -CD (Figura 9), constituidas de seis, siete y ocho unidades de D-glucopiranososa respectivamente.

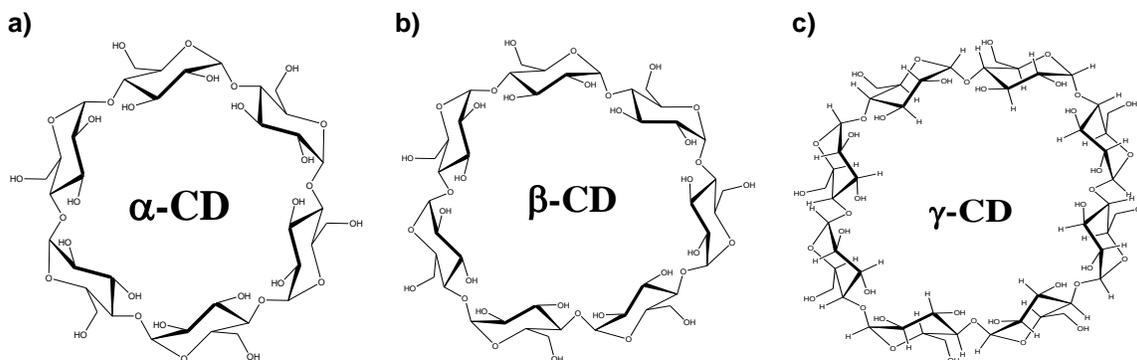


Figura 9. Estructuras de las ciclodextrinas más comunes (Szejtli, 2004).

La estructura geométrica de las ciclodextrinas no es completamente cilíndrica, ya que se trata de un cono (Figura 10a) debido a que es una molécula polihidroxilada. Los OH libres están situados en el exterior de la superficie de los anillos, por lo que esta parte es hidrofílica (Figura 10b) y es la responsable de la solubilidad en agua (Martínez y Gómez, 2007).

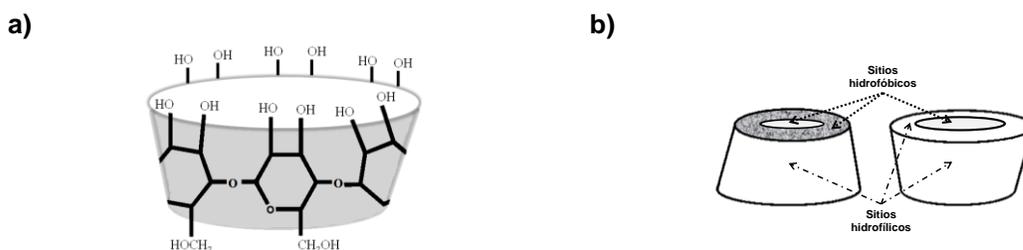


Figura 10. a) Estructura geométrica en forma de cono de las ciclodextrinas. b) Sitiros hidrofóbicos e hidrofílicos en la estructura de la ciclodextrina.

1.3.2 Propiedades físicas y químicas

Las ciclodextrinas son compuestos cristalinos, homogéneos, no higroscópicos y estables en disoluciones neutras y básicas, pero se degradan lentamente en pH ácido. En estado sólido se descomponen por encima de 200°C (Martínez y Gómez, 2007).



Además de ser un carbohidrato tiene actividad óptica; esta propiedad es muy útil para separar moléculas de inclusión que tengan propiedades ópticas y se encuentren en una mezcla racémica (Dodziuk, 2006). En la Figura 11 se presenta la forma y las dimensiones geométricas de las tres ciclodextrinas más importantes.

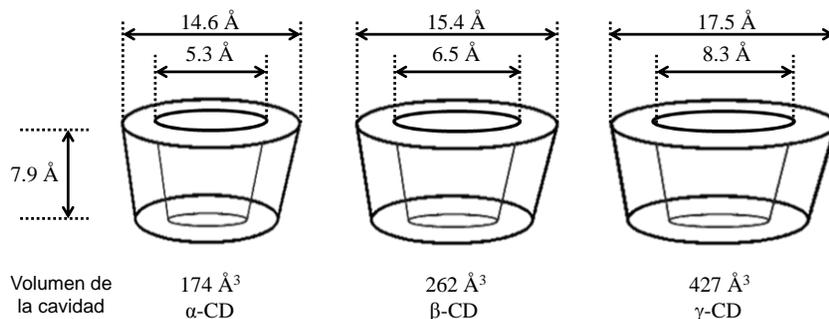


Figura 11. Estructura y dimensiones geométricas de la α , β y γ CDs (Szejtli, 1988).

En la Tabla VII se muestran las propiedades más importantes de las ciclodextrinas.

Tabla VII. Dimensiones y propiedades de las ciclodextrinas (Cserhati y Forgacs, 2003; Dodziuk, 2006).

Propiedades y dimensiones	α -CD	β -CD	γ -CD
No. de unidades de glucosa	6	7	8
Peso molecular (g/mol)	972	1134	1296
Solubilidad en agua (g/100 mL, 298°C)	14.5	18.5	23.2
Diámetro interno (Å)	5.3	6.5	8.3
Diámetro externo (Å)	14.6	15.4	17.5
Altura (Å)	7.9	7.9	7.9
Volumen aproximado de la cavidad (Å ³)	174	262	427
Constante de difusión (40°C)	3.4	3.2	3.0
pK (25°C, potenciometría)	12.3	12.2	12.1
Rotación específica [α] _D (25°C)	+150.5° ± 0.5°	+162.5° ± 0.5°	+177.5° ± 0.5°
Punto de fusión (°C)	-	290	300
Punto de descomposición	-	300	-
Moléculas de agua en la cavidad	6	11	17
Forma cristalina	Hexagonal o agujas	Láminas rectangulares	Láminas cuadradas



La solubilidad es la consecuencia de la interacción de los grupos hidroxilo de la molécula con el medio acuoso, es la propiedad más importante, ya que está directamente relacionada con la distribución de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. Los grupos hidroxilo ocupan ambos extremos del cono, por lo que esta parte es hidrofílica y la parte interna de la cavidad es hidrofóbica (Dodziuk, 2006). Las ciclodextrinas son igualmente solubles en disolventes apróticos fuertemente polares, como el dimetilsulfóxido y la dimetilformamida.

El interés por estudiar la solubilidad de las ciclodextrinas está basado en conocer su estructura en solución acuosa para poder explicar con mayor precisión el tipo de interacciones que participan en la formación de complejos de inclusión, así como su estequiometría

1.3.3 Complejos de inclusión

Las ciclodextrinas son estables en solución acuosa y son capaces de formar un tipo particular de compuestos denominados “complejos de inclusión”. Los complejos de inclusión son especies químicas formadas por una molécula denominada “huésped”, que se aloja en la cavidad de otra molécula denominada “anfitrión” (Figura 12), resultando de esto una asociación estable sin la formación de enlaces covalentes (Szejtli, 2004). Por lo tanto, las especies neutras pueden interactuar con la cavidad interna que es apolar quedando encapsuladas y las especies cargadas interaccionar con la parte hidrofílica.

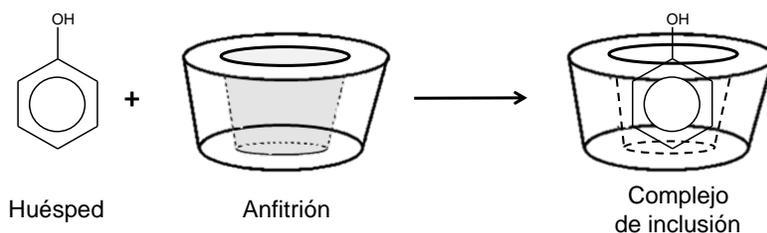


Figura 12. Representación de la formación de un complejo de inclusión (Szejtli, 2004).



La formación de los complejos de inclusión es debida a las interacciones débiles en los procesos de asociación. Los cuales se pueden dividir básicamente en cuatro categorías:

- Fuerzas de Van der Waals
- Interacciones hidrofóbicas
- Puentes de hidrógeno
- Interacciones electrostáticas

las cuales provocan cambios importantes en las propiedades de las ciclodextrinas, tales como aumentar su solubilidad, reactividad química, conformación estructural, entre otras. Debido a ello, las ciclodextrinas tienen gran aplicación en la industria química (separación cromatográfica mediante reconocimiento molecular de mezclas de sustancias complejas, incluyendo la diferenciación de moléculas enantioméricas), farmacéutica (sistemas de liberación y solubilización de fármacos), alimenticia (preservativo de olores y sabores), tienen actividad catalítica, siendo de interés como modelos enzimáticos, se utilizan como receptores de nucleótidos, precursores de tubos moleculares y en la fabricación de sensores químicos (biosensores) (Szejtli, 1988).

1.3.4 Aplicación

Los campos de aplicación de las ciclodextrinas son diversos, destacando la purificación de agua mediante sistemas poliméricos o la eliminación de metales pesados a través de ciclodextrinas funcionalizadas que retienen moléculas hidrofóbicas presentes en el medio acuoso.

A nivel comercial, el mayor porcentaje de ciclodextrinas es usado en el campo de la industria alimenticia, cosmética y de aseo personal; en este último se emplea en la eliminación de olores formados por el sudor, por ello se incorporan con dicho fin en desodorante en barra (Szejtli, 2004).



Debido a que las ciclodextrinas ayudan a mejorar la solubilidad de determinados compuestos, son muy útiles en fórmulas anti-envejecimiento, ya que los complejos que se forman con las ciclodextrinas son más estables a la oxidación y a la acción de la radiación ultravioleta (Martínez y Gómez, 2007).

1.4 JUSTIFICACIÓN

De acuerdo a reportes importantes el uso de β -ciclodextrina forma complejos con metales que contaminan el agua, debido a la capacidad que tiene el aditivo de interactuar con especies de carga diferente que se encuentran en el medio de análisis (Norkus, 2009). Ahora bien, considerando que es factible cuantificar arsénico mediante electrodos económicos y que el uso del aditivo puede ayudar a modificar la señal analítica, los objetivos que se plantearon con la realización de este proyecto fueron:

CAPÍTULO II

OBJETIVOS



II. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Desarrollar metodologías electroquímicas basadas en electrodos económicos y sencillos para la cuantificación de arsénico (III) en medio acuoso, que demuestren al menos un límite de detección de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ y selectividad hacia Cu^{2+} y Cl^- .

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar electrodos de plata para cuantificar arsénico(III) en agua mediante el uso de β -ciclodextrina como modificador del medio de análisis.
- Evaluar electrodos de carbón vítreo con co-depósito de cobre y β -ciclodextrina como modificador del medio de análisis para la cuantificación de arsénico(III) en agua.
- Aplicar las metodologías propuestas a muestras reales y contrastar los resultados con la metodología establecida en NMX-AA-051-SCFI-2001 (absorción atómica).

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA



III. METODOLOGÍA

Todas las soluciones de trabajo se prepararon a partir de reactivos de grado analítico y agua desionizada Mili Q (Millipore 18.2 MΩ cm) el mismo día de trabajo para evitar la degradación de las mismas.

3.1 INSTRUMENTACIÓN

Los equipos que se utilizaron para realizar las metodologías de cuantificación de arsénico y la caracterización del electrodo de trabajo fueron:

- *Balanza analítica*: Sartorius modelo BP221S.
- *Baño ultrasónico*: Cole-Permer modelo 8890.
- *Potenciostato*: AUTOLAB Ecochemie modelo PGSTAT 30.
- *Espectrofotómetro*: Varian modelo 880.
- *Microscopio electrónico de barrido*: JEOL 6300

3.2 VOLTAMPEROMETRÍA

Los métodos voltamperométricos para la cuantificación de arsénico destacan por su sensibilidad, selectividad y bajo costo; ya que mediante la detección de una señal se permite cuantificar el analito de interés siempre y cuando este sea electroactivo en el electrodo de trabajo.

En la detección de arsénico se empleó una celda convencional de tres electrodos. Un electrodo de Ag^0/AgCl (900200 Orion) de doble camisa con solución externa de KNO_3 10 % ($E=\text{ECS}$); como electrodo de referencia (RE), un alambre de platino; como electrodo auxiliar (CE) y como electrodos de trabajo (WE) un electrodo de plata (BAS 2011, 1.6 mm de diámetro) y un electrodo de carbón vítreo (BAS 2012,



3.0 mm de diámetro). En secciones posteriores se explica cómo se llevó a cabo el estudio voltamperométrico con cada uno de los electrodos de trabajo.

3.2.1 Electrodo de plata

Trabajos recientes han reportado resultados satisfactorios en la cuantificación de arsénico utilizando un electrodo de plata (Méndez-Cortés, 2010) en configuraciones cilíndrica y plana obteniendo resultados adecuados para dar seguimiento a las normas oficiales y monitorizar la concentración de arsénico presente en agua. En el presente trabajo se propone implementar el uso de β -ciclodextrina como modificador del medio de análisis.

3.2.1.1 Reactivos y soluciones

Todas las soluciones empleadas se prepararon a partir de reactivos de grado analítico. Las soluciones que se utilizaron fueron:

- *Electrolito soporte* (0.1 mol L^{-1}): Medir 6.4 mL de HNO_3 concentrado y diluir en 1000 mL de agua desionizada.
- *Solución de β -CD* ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$): Pesar 1.15 g de β -CD y disolver en ácido nítrico (electrolito soporte) aforando a 100 mL. La solución debe de ser preparada el día de trabajo para evitar la degradación y disminución de la sensibilidad.
- *Solución de arsénico* (1000 mg L^{-1}): Pesar 175 mg de NaAsO_2 y disolver en agua desionizada, aforando a 100 mL (*solución madre de As^{3+}*). La solución debe de ser preparada el día de trabajo y almacenada en un recipiente de plástico burbujeando N_2 para evitar la oxidación.



3.2.1.2 Estudio voltamperométrico

En la determinación de arsénico empleando un electrodo de plata fue necesario realizar una curva de calibración utilizando disoluciones estándar para poder obtener los parámetros analíticos.

La determinación da inicio con la imposición de un potencial de deposición (E_d) de -0.4 V durante 180 s (tiempo de deposición, t_d) a una frecuencia (F) de 100 Hz, amplitud (A) de 100 mV y paso de potencial (*step*) de 10 mV. Finalmente se dejan transcurrir 5 s como tiempo de equilibrio y se hace la medición de la señal.

Previo a utilizar el electrodo de plata este recibe un tratamiento (Bás et al., 2006; Giacomino et al, 2011) que consiste en:

- *Pulir el electrodo de Ag con alúmina por 1 min.*
- *Lavar 3 veces con etanol y agua.*
- *Lavar con abundante agua.*
- *Hacer 20 ciclos en voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial de -0.7 a 0.2 V en un medio de HNO_3 para la activación del electrodo.*

3.2.2 Electrodo de carbón vítreo con co-depósito de cobre

Con el objetivo de disminuir considerablemente el efecto que tiene el cobre sobre la cuantificación de arsénico se propuso depositarlo sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo y utilizarlo como electrodo de trabajo, ya que reportes describen resultados satisfactorios al utilizar cobre como depósito (Jaya et al., 1987) o en combinación con otros elementos para realizar la determinación de arsénico (Kamenev et al., 2001; Punrat et al., 2012).



3.2.2.1 Reactivos y soluciones

Todas las soluciones empleadas se prepararon a partir de reactivos de grado analítico. Las soluciones que se utilizaron fueron:

- *Electrolito soporte* (2 mol L^{-1}): Medir 11.1 mL de H_2SO_4 concentrado y diluir en 100 mL de agua desionizada.
- *Solución de β -CD* ($1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$): Ver apartado § 3.2.1.1.
- *Solución de arsénico* (1000 mg L^{-1}): Ver apartado § 3.2.1.1.
- *Solución de cobre* (1000 mg L^{-1}): Pesar 196 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y disolver en agua desionizada aforando a 50 mL (*solución madre de Cu^{2+}*). La solución es estable por una semana, si se mantiene en refrigeración.

3.2.2.2 Estudio voltamperométrico

La cuantificación de arsénico se realiza empleando un electrodo de carbón vítreo depositando sobre su superficie cobre.

La determinación da inicio con un pretratamiento de 1.2 V por 5 s con el objetivo de eliminar los residuos de cobre y arsénico que se encuentren presentes en la superficie del electrodo y que puedan interferir; dicho pretratamiento se realiza previo a cada barrido de potencial. Enseguida se impone un potencial de -0.6 V (potencial de deposición, E_d) durante 180 s (tiempo de deposición, t_d) para depositar el cobre, estas condiciones también se imponen cuando está presente el arsénico (III). La redisolución se lleva a cabo a una frecuencia (F) de 200 Hz, amplitud (A) de 100 mV y paso de potencial (*step*) de 10 mV; Finalmente se dejan transcurrir 30 s como tiempo de equilibrio y se hace el barrido voltamperométrico en dirección anódica dando lugar a la señal analítica.



3.3 ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros (HG-AAS) es la técnica que utiliza la norma oficial (NMX-AA-051-SCFI-2001) para cuantificar arsénico, debido a su alta sensibilidad, bajo límite de detección y la posibilidad de eliminar cualquier interferencia presente en la muestra.

Todas las soluciones empleadas se prepararon a partir de reactivos de grado analítico. Las soluciones que se emplearon fueron:

- *Solución ácida* (KI:C₆H₈O₆:HCl, 1%:2%:1 mol L⁻¹): Pesar 5 g de KI (yoduro de potasio), 11 g de C₆H₈O₆ (ácido ascórbico) y medir 42 mL de HCl concentrado, disolver en agua desionizada y aforar a 500 mL. La solución debe prepararse una hora antes de la preparación de las muestras.
- *Solución de hidróxido de sodio* (0.5%): Pesar 758 mg de NaOH, disolver y aforar a un volumen de 150 mL con agua desionizada.
- *Agente reductor* (0.6%): Pesar 900 mg de NaBH₄ y disolver en 150 mL de la solución de hidróxido de sodio agitando lentamente para evitar la formación de burbujas. Si la solución se mantiene en refrigeración puede durar hasta una semana.
- *Solución de ácido clorhídrico* (5 mol L⁻¹): Medir 63.2 mL de HCl concentrado y aforar a un volumen de 150 mL con agua desionizada.
- *Estándar de arsénico* (1000 mg L⁻¹). Diluir la solución hasta obtener concentraciones totales en el intervalo de 0-50 µg L⁻¹. La curva de calibración se hizo con siete estándares de arsénico preparados con la solución de ácida.

3.4 ELIMINACIÓN DE CLORUROS PARA EL ANÁLISIS DE MUESTRAS REALES

La presencia de cloruros en la muestra es un interferente importante, por ello se implementó un tratamiento previo al análisis de la muestra.



Las resinas aniónicas son polímeros de alto peso molecular que contienen un gran número de grupos amino por molécula (Figura 13) (Skoog et al., 2005). El objetivo de utilizarlas consiste en intercambiar el grupo $-OH$ por el anión que se quiera remover de la muestra. En este caso funcionó para la eliminación de los iones cloruro.

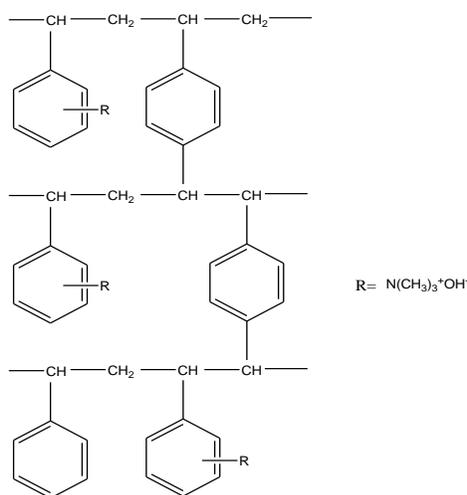


Figura 13. Estructura de una resina de intercambio iónico de poliestireno entrecruzado.

3.4.1 Reactivos, soluciones y procedimiento de activación de la resina aniónica

Para llevar a cabo la eliminación de iones cloruro de las muestras de agua utilizando la resina de intercambio aniónico se requirió preparar las siguientes soluciones:

- *Solución de sulfato de potasio* (1 mol L^{-1}): Pesar 17.5 g de K_2SO_4 , disolver en agua desionizada y aforar a 100 mL.

La metodología consistió en pesar 5.01 g de resina aniónica, colocarla en una columna cromatográfica e hidratarla con 50 mL de agua desionizada. Posteriormente se activa con iones SO_4^{2-} (100 mL de *solución de sulfato de*



potasio), finalmente enjuagar con 100 mL de agua desionizada y eluir la muestra sin acidificar a través de la resina activada.

3.4.2 Reactivos y soluciones para la determinación de la capacidad de intercambio iónico

Con el objeto de conocer la cantidad de iones que se intercambian en el proceso se llevó a cabo la determinación de la capacidad de intercambio de la resina aniónica utilizando las siguientes soluciones:

- *Solución de hidróxido de sodio* (1 eq L^{-1}): Pesar 2.02 g de NaOH, disolver en agua desionizada y aforar a 50 mL.
- *Solución de cloruro de sodio* (1 mol L^{-1}): Pesar 5.84 g de NaCl, disolver y aforar a 100 mL con agua desionizada.
- *Solución de ácido clorhídrico* (0.2 mol L^{-1}): Medir 1.7 mL de HCl, disolver y aforar con agua desionizada a un volumen de 100 mL.

Así, el procedimiento que se siguió fue: pesar 1 g de resina aniónica, adicionar 50 mL de solución de hidróxido de sodio y agitar lentamente. La solución se filtra y enjuaga con agua desionizada hasta llegar a pH neutro. Gota a gota a través de un embudo de separación se deja caer solución de cloruro de sodio sobre la resina. Finalmente la solución de lavado que se recolecta en un matraz erlenmeyer es titulada con ácido clorhídrico hasta el vire con fenolftaleína.

CAPÍTULO IV

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE UN ELECTRODO DE PLATA



IV. ELECTRODO DE PLATA

Los electrodos de plata son una excelente alternativa para cuantificar arsénico, ya que ayudan a disminuir costos. A pesar de mostrar un límite de detección superior al de electrodos convencionales es posible dar seguimiento a las normas oficiales y monitorizar la cantidad de arsénico presente en agua (ver Tabla VI, apartado § 1.2.3.3) (Méndez-Cortes, 2010).

4.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ARSÉNICO

La voltamperometría cíclica nos proporciona información general del comportamiento del sistema, por ello fue posible detectar los potenciales de oxidación y reducción de arsénico utilizando como electrolito soporte HNO_3 0.1 mol L^{-1} .

La voltamperometría cíclica se trabajó en una ventana electroquímica de potencial de -0.6 a $+0.3 \text{ V}$ (Figura 14). A potencial de corriente nula y en dirección catódica se inició la voltamperometría observando una onda de reducción en -0.4 V (*pico A*) correspondiente a la reducción de As(III) a As^0 y una onda en $+0.15 \text{ V}$ (*pico C*) para la oxidación de As^0 a As(III) . Normalmente el análisis voltamperométrico de arsénico se lleva a cabo previa eliminación de oxígeno disuelto en solución ($E_{\text{red}} = -0.2 \text{ V}$; *pico B*), ya que la deposición de arsénico sobre la superficie del electrodo de plata entra en competencia con el oxígeno presente ocasionando que la deposición de As(III) no sea eficiente y disminuya significativamente la señal. Así, las señales de oxidación y reducción del arsénico se incrementan en un sistema desoxigenado, aunque la desoxigenación de las muestras a nivel de campo implica una complicación en la técnica.

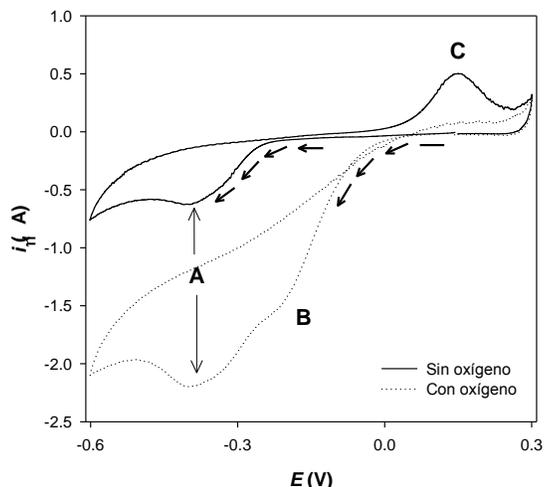


Figura 14. Voltamperograma cíclico del comportamiento electroquímico del arsénico con un electrodo de plata en presencia y ausencia de oxígeno con 0.3 mg L^{-1} de As(III) en HNO_3 0.1 mol L^{-1} . Condiciones: paso de potencial 1 mV y velocidad 10 mV/s .

La carga de las ondas de reducción y oxidación de arsénico son equivalentes, demostrando de esta manera que todo el arsénico depositado es redisolto, lo que da como resultado una cuantificación de arsénico aceptable.

4.2 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ARSÉNICO CON β -CICLODEXTRINA

La β -ciclodextrina posee diversas propiedades que han incrementado su uso en la determinación de metales pesados, debido a su capacidad de formación de complejos de inclusión. Las ciclodextrinas también se pueden modificar químicamente y tienen la capacidad de formar polímeros lo que las hace más propensas a incrementar su uso (Martínez y Gómez, 2004).

Por lo tanto, para la cuantificación de arsénico se modificó el medio de reacción con la presencia de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de β -ciclodextrina y se procedió a realizar la voltamperometría cíclica para observar el comportamiento electroquímico del arsénico en presencia y ausencia de oxígeno.



En la Figura 15 se muestra el voltamperograma obtenido, donde la respuesta de la señal de reducción de As(III) a As^0 se ubica en -0.35 V (*pico A*), ligeramente desplazada hacia potenciales anódicos en comparación a la respuesta obtenida en ausencia de β -ciclodextrina; sin embargo, la señal de oxidación (*pico C*) se encuentra en el mismo valor de potencial ($E_{\text{oxid}} = +0.15 \text{ V}$). Este hecho, sugiere que la presencia de β -ciclodextrina en el medio de análisis afecta en mayor medida el proceso de deposición, ya que ayuda a que la reducción del arsénico requiera menor energía.

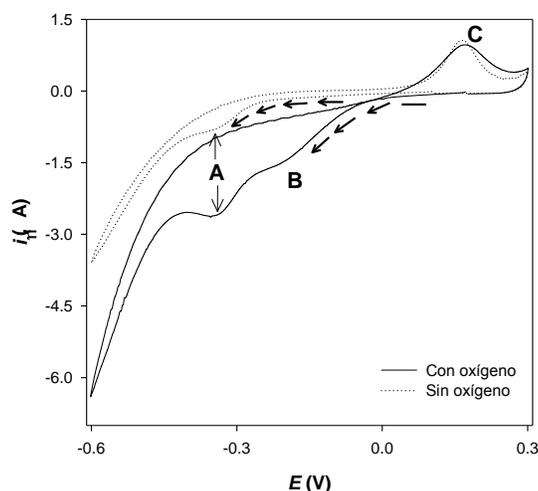


Figura 15. Voltamperograma cíclico del comportamiento electroquímico del arsénico con un electrodo de plata en presencia de β -ciclodextrina en presencia y ausencia de oxígeno con 0.3 mg L^{-1} de As(III) en HNO_3 0.1 mol L^{-1} . Condiciones: paso de potencial 1 mV y velocidad 10 mV/s .

En dicho estudio también se llevó a cabo un proceso de desoxigenación de la muestra. Las señales de oxidación y reducción del arsénico aparecen en los mismos potenciales obtenidos en presencia de oxígeno ($E_{\text{red}} = -0.2 \text{ V}$; *pico B*). Es importante destacar que la señal de oxidación en ambos procesos es equivalente, por lo tanto se soluciona el problema de la desoxigenación de las muestras, ya que se obtienen señales de intensidad similar favoreciendo de esta manera el análisis descentralizado. El simple hecho de modificar el medio de análisis trae consigo una mejora en la determinación de arsénico eliminando el complicado proceso de desoxigenación que se presenta a nivel de campo.



4.2.1 Influencia de la β -ciclodextrina en las etapas de determinación

Con la finalidad de establecer el posible mecanismo responsable del incremento de la sensibilidad en la determinación de arsénico es de suma importancia conocer en cuál de las etapas del proceso de la determinación tiene influencia la β -ciclodextrina, ya que la metodología a desarrollar está basada en voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV). Las etapas en las que puede influir la β -ciclodextrina son la deposición y la redisolución.

La evaluación se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: potencial de deposición (E_d) de -0.4 V, tiempo de deposición (t_d) de 180 s, frecuencia de 100 Hz, paso de potencial ($step$) de 10 mV y amplitud de 100 mV con agitación y sin desoxigenación del sistema. En la Figura 16 se observa la señal de oxidación del arsénico en presencia y ausencia de la β -ciclodextrina en el sistema, la presencia de este aditivo en el sistema ayuda a incrementar la señal de arsénico.

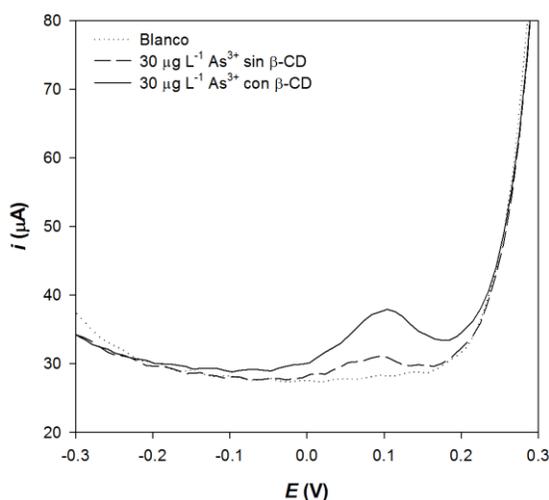


Figura 16. Voltamperograma de onda cuadrada de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) en HNO_3 0.1 mol L^{-1} en ausencia y presencia de β -ciclodextrina. Condiciones: amplitud 100 mV, paso de potencial 10 mV, frecuencia 100 Hz, potencial de deposición -0.4 V y tiempo de deposición 180s.



La evaluación para determinar en qué etapa tiene mayor peso la β -ciclodextrina se inició con la deposición; es decir, durante 180 s a un potencial de -0.4 V se mantuvo el analito de interés en una solución con β -ciclodextrina y al dar comienzo la redisolución se cambió a una solución de HNO_3 0.1 mol L^{-1} . En la Figura 17 se presenta el voltamperograma obtenido comparando con la señal registrada en la Figura 16 donde hay presencia de β -ciclodextrina en las dos etapas (*pico A*). La señal (*pico B*) aumenta, sin embargo no con la misma intensidad que en el primer caso donde está presente el aditivo en las dos etapas. Finalmente se realizó el proceso contrario imponiendo el potencial de deposición en ausencia de β -ciclodextrina y la redisolución en presencia de ella; la señal (*pico C*) aumenta de igual manera siendo de menor intensidad que en el caso anterior.

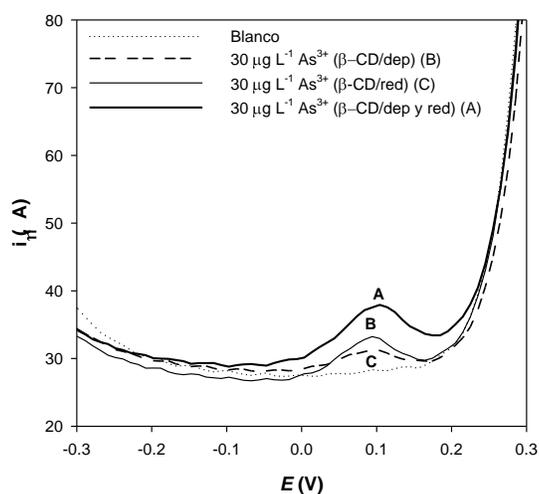


Figura 17. Voltamperograma de onda cuadrada de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) en HNO_3 0.1 mol L^{-1} en presencia de β -ciclodextrina. Condiciones: amplitud 100 mV, paso de potencial 10 mV, frecuencia 100 Hz, potencial de deposición -0.4 V y tiempo de deposición 180s.

Con el resultado anterior se establece que la β -ciclodextrina tiene efecto tanto en la deposición como en la redisolución, siendo mayor su magnitud en el primero; sin embargo, es conveniente que el aditivo esté presente en las dos etapas de la metodología. Es importante destacar que el uso de β -ciclodextrina hace posible la obtención de señales más definidas a concentraciones pequeñas y en este sentido



se favorece el aumento de sensibilidad con la posibilidad de disminuir el límite de detección para cuantificaciones a nivel de trazas.

4.2.2 Concentración óptima de la β -ciclodextrina

Considerando el incremento de sensibilidad debido a la influencia de la β -ciclodextrina en la etapa de deposición y redisolución y la posible eliminación del proceso de desoxigenación, se consideró variar la concentración de β -ciclodextrina para encontrar la máxima señal. Las concentraciones de β -ciclodextrina que se evaluaron fueron: 1×10^{-2} , 1×10^{-3} , 1×10^{-4} y 1×10^{-5} mol L⁻¹.

La concentración óptima de β -ciclodextrina se encontró empleando la técnica de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada bajo las condiciones anteriormente mencionadas (E_d de -0.4 V, t_d de 180 s, frecuencia de 100 Hz, *step* de 10 mV y amplitud de 100 mV con agitación y sin desoxigenación). Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 18.

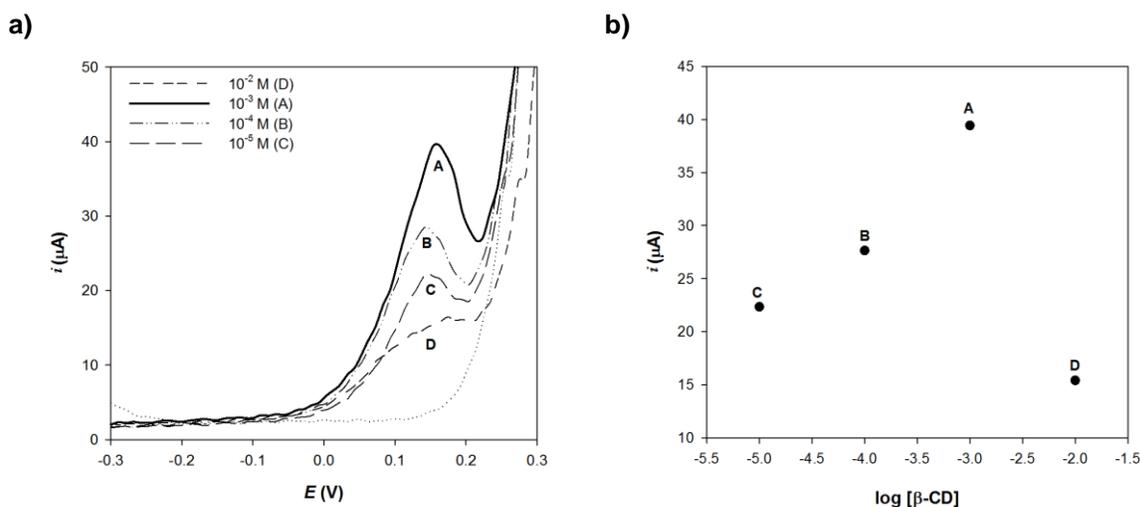


Figura 18. a) Voltamperograma de onda cuadrada de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) en HNO_3 0.1 mol L^{-1} y β -ciclodextrina a distintas concentraciones. Condiciones: amplitud 100 mV, paso de potencial 10 mV, frecuencia 100 Hz, potencial de deposición -0.4 V y tiempo de deposición 180s. b) Gráfico de intensidad de señal vs $\log [\beta\text{-CD}]$.



Como se observa en el voltamperograma (Figura 18a) la intensidad de la señal de arsénico va aumentando conforme se incrementa la concentración de β -ciclodextrina; sin embargo, a una concentración relativamente elevada la señal disminuye debido al exceso de β -ciclodextrina adsorbida en la superficie del electrodo de trabajo lo que provoca la saturación y en consecuencia que la adsorción del arsénico no sea efectiva.

De acuerdo a las observaciones y a los resultados obtenidos en la Figura 18b, la concentración óptima de β -ciclodextrina es $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (*punto A*), ya que proporcionó una señal bien definida y de mayor intensidad con respecto a las otras concentraciones (*punto B, C y D*), lo que favorece la determinación de concentraciones pequeñas.

4.3 CURVAS DE CALIBRACIÓN

Conforme a los resultados obtenidos y las condiciones establecidas, se procedió a la elaboración de curvas de calibración en ausencia y presencia de β -ciclodextrina. La metodología se llevó a cabo sin desoxigenación de las muestras y agitación en la etapa de deposición, asimismo se requirió de un pretratamiento previo a cada barrido con la imposición de un potencial de +0.2 V durante 5 s con el objetivo de eliminar impurezas y residuos que se pudieran encontrar en la superficie del electrodo de trabajo y afecten las lecturas siguientes.

La curva de calibración obtenida en HNO_3 0.1 mol L^{-1} (Figura 19) se muestra a continuación así como sus parámetros analíticos (Tabla VIII)

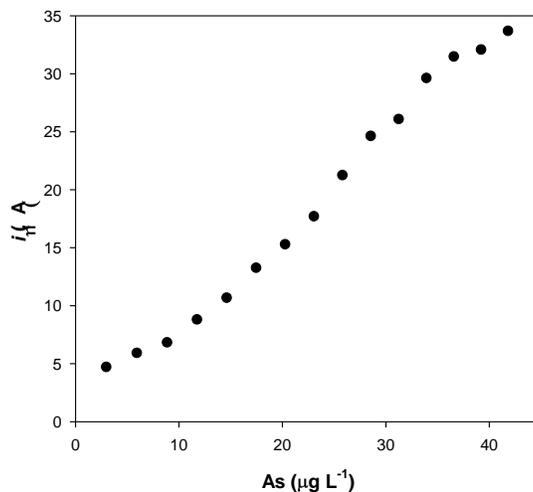


Figura 19. Curva de calibración utilizando disoluciones estándar de arsénico de 3 a 42 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabla VIII. Parámetros analíticos de la regresión de la línea de calibrado. Intensidad de corriente vs concentración de arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$)

Parámetro analítico	Valor
Coefficiente de correlación (r^2)	0.990
Error típico de la regresión lineal	1.26
Ordenada al origen (μA)	-2.4 ± 0.7
Pendiente ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	0.82 ± 0.03
Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5.0
Límite de cuantificación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	15.2
Intervalo lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	15.2 - 42.0

Debido a que la presencia del aditivo hace posible el incremento de la intensidad de la señal y con ello el aumento de sensibilidad del método, se realizó una curva de calibración en presencia de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de β -ciclodextrina (Figura 20) sin desoxigenación del sistema y agitación en la etapa de deposición. En la Tabla IX se muestran los parámetros analíticos de la regresión lineal.

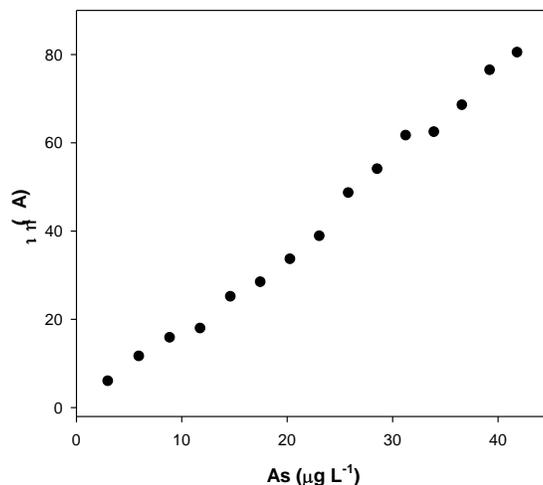


Figura 20. Curva de calibración en presencia de β -ciclodextrina utilizando disoluciones estándar de arsénico de 3 a 42 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabla IX. Parámetros analíticos de la regresión de la línea de calibrado en presencia de β -ciclodextrina. Intensidad de corriente vs concentración de arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Parámetro analítico	Valor
Coefficiente de correlación (r^2)	0.991
Error típico de la regresión lineal	2.43
Ordenada al origen (μA)	-2.8 ± 1.4
Pendiente ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	1.96 ± 0.05
Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4.1
Límite de cuantificación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	12.4
Intervalo lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	12.4 - 42.0

Con respecto a los parámetros analíticos obtenidos para ambas curvas, se observa que la sensibilidad, aumenta más del doble en presencia de β -ciclodextrina con respecto al sistema que no contiene al aditivo; así mismo el límite de detección se logró disminuir hasta 4.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ lo que permite dar seguimiento a las normas oficiales y monitorizar la cantidad de arsénico presente en agua potable que principalmente es destinada a consumo humano en regiones de bajos recursos.



4.4 APLICACIÓN

Conforme a los resultados obtenidos se procedió a realizar la cuantificación de As(III) en muestras de agua purificada dopada con arsénico, considerando los límites máximos permisibles indicados en normas internacionales y nacionales, siendo estos 10 y 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Las muestras se analizaron por triplicado mediante voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada en presencia de β -ciclodextrina y los resultados se contrastaron con espectrometría de absorción atómica con generador de hidruros. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla X.

Tabla X. Resultados experimentales para el contraste de significación prueba t asumiendo varianzas iguales.

Parámetros estadísticos	10 $\mu\text{g L}^{-1}$		25 $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Voltamperometría	Absorción Atómica	Voltamperometría	Absorción Atómica
Media experimental	9.477	9.765	24.420	24.100
Varianza	0.067	0.084	0.051	0.218
F_{exp}	1.26		4.29	
$F_{\text{crít}}$	18.51			
t_{exp}	1.17		1.07	
$t_{\text{crít}}$	3.18			

Realizando como contraste de significación una prueba t con varianzas iguales (previa aplicación de una prueba F) (Miller y Miller, 2002) se demuestra que los datos obtenidos no difieren significativamente entre sí demostrando el buen funcionamiento del electrodo de plata en la determinación de As(III).



4.5 CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos con esta metodología dan cumplimiento a los objetivos que se plantearon en un inicio.
- La metodología desarrollada manifiesta un incremento de sensibilidad al modificar el medio de análisis con β -ciclodextrina en más de un 240% comparado con el medio que no contiene al aditivo.
- La metodología propuesta no requiere de desoxigenación de las muestras ni activación del electrodo de trabajo, lo que implica disminución de tiempos de análisis y la aplicación del método de manera descentralizada, permitiendo llegar a zonas inaccesibles y de bajos recursos.
- Los límites de detección obtenidos son $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$ lo que permite monitorizar el contenido de arsénico en agua para dar seguimiento a las normas oficiales a nivel nacional e internacional.
- Los resultados del análisis de arsénico(III) en muestras de agua embotellada dopadas a dos distintas concentraciones utilizando voltamperometría resultaron ser estadísticamente equivalente a los obtenidos por absorción atómica.

CAPÍTULO V

DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO MEDIANTE UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO CON CO-DEPÓSITO DE COBRE



V. ELECTRODO DE COBRE

El arsénico es una especie que no presenta electroactividad sobre la superficie de los electrodos de carbón vítreo, por ello ha surgido la necesidad de utilizar electrodos costosos, tóxicos o modificar la superficie de carbón vítreo/grafito depositando metales u otras especies que permitan llevar a cabo la cuantificación de arsénico en medio acuoso. En ese sentido se han desarrollado diversas metodologías que emplean electrodos de carbón vítreo con depósitos de metales preciosos como Au, Pt, Co o Ag (ver Tabla VII, apartado § 1.2.3.3).

No obstante, el uso de dichos electrodos modificados sigue resultando de elevado costo además de presentar al Cu como la principal interferencia en la determinación de arsénico (Dai, 2006; Salimi; 2008; Xu, 2008; Khairy, 2010; Prakash, 2012).

Con el objetivo de erradicar la interferencia de cobre y disminuir los costos en la determinación de arsénico, utilizando electrodos de trabajo más económicos, en el presente capítulo se presenta una metodología basada en un electrodo de carbón vítreo con co-depósito de cobre y presencia de β -ciclodextrina mediante voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada.

5.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ARSÉNICO

La técnica de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV) para observar el comportamiento electroquímico del arsénico se trabajó en una ventana electroquímica de -0.6 a +0.7 V a las siguientes condiciones: E_d de -0.6 V, t_d de 120 s, frecuencia de 100 Hz, paso de potencial (*step*) de 5 mV y amplitud de 50 mV con agitación durante la deposición y sin desoxigenación del sistema (Jaya et al., 1987).



En la Figura 21a se muestra una señal intensa en +24 mV resultado de la oxidación de 6.5 mg L^{-1} de Cu^{2+} (Jaya et al., 1987) utilizando como electrolito soporte H_2SO_4 . La oxidación de As^{3+} se ubica a la derecha de la señal de cobre en +320 mV (Figura 18b, *pico B*).

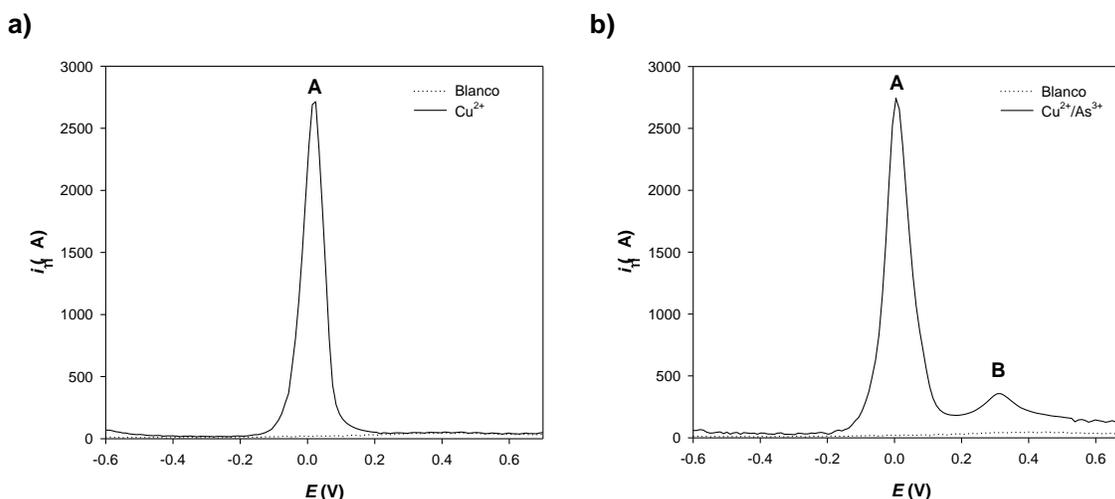


Figura 21. Voltamperogramas de onda cuadrada de a) 6.5 mg L^{-1} de Cu(II) en H_2SO_4 2 mol L^{-1} y b) 6.5 mg L^{-1} de Cu(II) y 0.3 mg L^{-1} de As(III) en H_2SO_4 2 mol L^{-1} . Condiciones: amplitud 50 mV , paso de potencial 5 mV , frecuencia 100 Hz , potencial de deposición -0.6 V y tiempo de deposición 120 s .

La perfecta resolución de los picos de oxidación de cobre y arsénico hacen posible la cuantificación de arsénico de forma correcta. Con esta nueva metodología es posible eliminar la interferencia de cobre y cuantificar arsénico para dar seguimiento a las normas oficiales y monitorizar la concentración de arsénico presente al agua.

5.2 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ARSÉNICO CON β -CICLODEXTRINA

Con el antecedente del electrodo de plata se espera que el comportamiento de la señal de arsénico en presencia de β -ciclodextrina sea muy similar, por lo tanto bajo las condiciones anteriores y con la presencia de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de β -



ciclodextrina (condición óptima con el electrodo de plata) se procedió a evaluar el comportamiento de las señales de oxidación de cobre y arsénico.

La presencia de β -ciclodextrina en el sistema tiene el mismo efecto presentado con el electrodo de plata, es decir se presenta un incremento de la intensidad de la señal de oxidación de arsénico. Es importante destacar que el sistema no se desoxygenó y requirió de agitación en la etapa de deposición. En la Figura 22a se muestra el voltamperograma resultado de la oxidación de cobre ($E_{oxid} = +24$ mV) empleando un electrodo de carbón vítreo.

En la Figura 22b se muestra la perfecta resolución de los picos de oxidación de cobre y arsénico, respectivamente; además de presentar incremento de intensidad de la señal correspondiente a arsénico ($E_{oxid} = +320$ mV, *pico B*) permitiendo de esta manera realizar la cuantificación de arsénico de forma confiable.

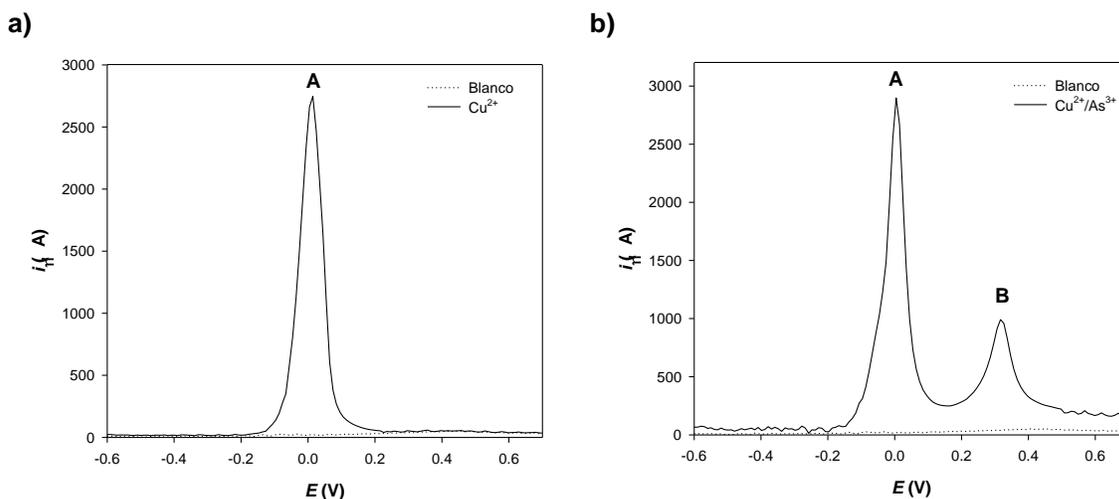


Figura 22. Voltamperogramas de onda cuadrada de a) 6.5 mg L^{-1} de Cu(II) en H_2SO_4 2 mol L^{-1} en presencia de β -ciclodextrina y b) 0.3 mg L^{-1} de As(III) en H_2SO_4 2 mol L^{-1} en presencia de β -ciclodextrina. Condiciones: amplitud 50 mV, paso de potencial 5 mV, frecuencia 100 Hz, potencial de deposición -0.6 V y tiempo de deposición 120 s.

Conforme a los excelentes resultados que se obtuvieron y bajo las condiciones que se establecieron, se procedió a realizar una curva de calibración para así determinar los parámetros analíticos. La metodología se llevó a cabo sin



desoxigenación de las muestras y agitación en la etapa de deposición, asimismo se requirió de un pretratamiento de 1.2 V por 5 s previo a cada barrido con el objetivo de eliminar cualquier residuo de cobre o arsénico que pudieran quedar en la superficie del electrodo de carbón vítreo e interferir en la siguiente medición.

La curva de calibración obtenida en H_2SO_4 2 mol L^{-1} (Figura 23) se muestra a continuación así como sus parámetros analíticos (Tabla XI).

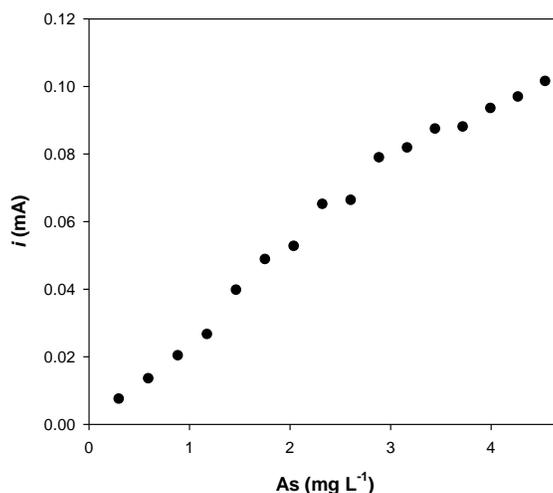


Figura 23. Curva de calibración utilizando disoluciones estándar de arsénico de 0.3 a 4.5 mg L^{-1} .

Tabla XI. Parámetros analíticos de la regresión de la línea de calibrado. Intensidad de corriente vs concentración de arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Parámetro analítico	Valor
Coefficiente de correlación (r^2)	0.980
Error típico de la regresión lineal	0.005
Ordenada al origen (μA)	0.004 ± 0.002
Pendiente ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	0.023 ± 0.001
Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	650
Límite de cuantificación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2180
Intervalo lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2180 - 4500

A pesar de los excelentes resultados que se presentaron con la resolución de los picos, el límite de detección es muy elevado lo que no permite dar seguimiento a las normas oficiales y monitorizar el contenido de arsénico presente en agua, por



ello se procedió a realizar una curva de calibración en presencia de β -ciclodextrina, ya que permite un aumento de sensibilidad.

En la Figura 24 se presenta la curva de calibración que se obtuvo en presencia de β -ciclodextrina, así como los parámetros analíticos (Tabla XII).

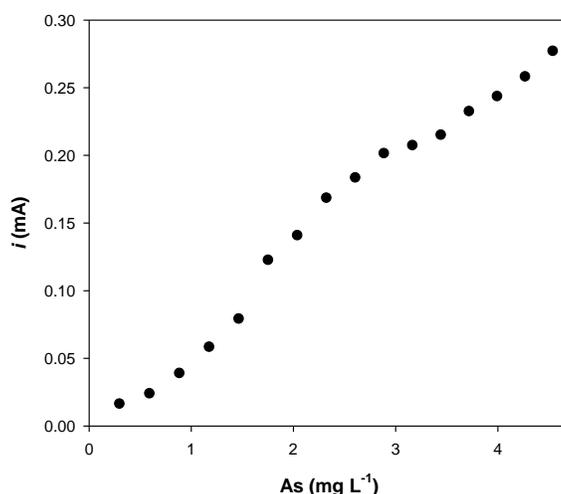


Figura 24. Curva de calibración en presencia de β -ciclodextrina utilizando disoluciones estándar de arsénico de 0.3 a 4.5 mg L⁻¹.

Tabla XII. Parámetros analíticos de la regresión de la línea de calibrado en presencia de β -ciclodextrina. Intensidad de corriente vs concentración de arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Parámetro analítico	Valor
Coefficiente de correlación (r^2)	0.980
Error típico de la regresión lineal	0.014
Ordenada al origen (μA)	-0.003 \pm 0.007
Pendiente ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	0.064 \pm 0.003
Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	650
Límite de cuantificación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2170
Intervalo lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2170 - 4500

La presencia de β -ciclodextrina trae consigo un incremento de sensibilidad en comparación con la metodología que no contiene el aditivo, dicho incremento es del 280%. A pesar de contar con un incremento de sensibilidad considerable el límite de detección no fue posible disminuirlo bajo las condiciones de trabajo además de presentar una mala correlación lineal.



5.3 OPTIMIZACIÓN DE VARIABLES INSTRUMENTALES

Con el objetivo de disminuir el límite de detección en la metodología que utiliza un electrodo de carbón vítreo con co-depósito de cobre y β -ciclodextrina y considerando que las variables que dan lugar a la señal de oxidación de arsénico son:

- Potencial de deposición (E_d): -0.6 V
- Tiempo de deposición (t_d): 120 s
- Frecuencia (F): 100 Hz
- Paso de potencial (*step*): 5 mV
- Amplitud (A): 50 mV
- Concentración de cobre: 6.5 mg L⁻¹
- Concentración de β -ciclodextrina: 1x10⁻³ mol L⁻¹

se propuso la optimización de dichas variables mediante un diseño Box-Behnken.

En primera instancia se eligieron las variables instrumentales dejando constantes al resto. Las variables elegidas fueron frecuencia, paso de potencial y amplitud evaluándolas a tres niveles:

- Frecuencia (F): 200, 150 y 50 Hz.
- Amplitud (A): 100, 75 y 50 mV.
- Paso de potencial (*step*): 10, 7.5 y 5 mV.

La matriz de diseño que se obtuvo en el programa estadístico Minitab 15 para un diseño Box-Behnken a 3 niveles con 3 variables indicó que era necesario preparar 15 experiencias realizando por triplicado el punto central, es decir frecuencia a 150 Hz, amplitud a 75 mV y paso de potencial a 7.5 mV. El %DER del triplicado es de 2.83.



De acuerdo a los resultados obtenidos se presentan los gráficos de superficie de respuesta (Figura 25) para cada una de las variables dejando constante el nivel central de la tercera variable.

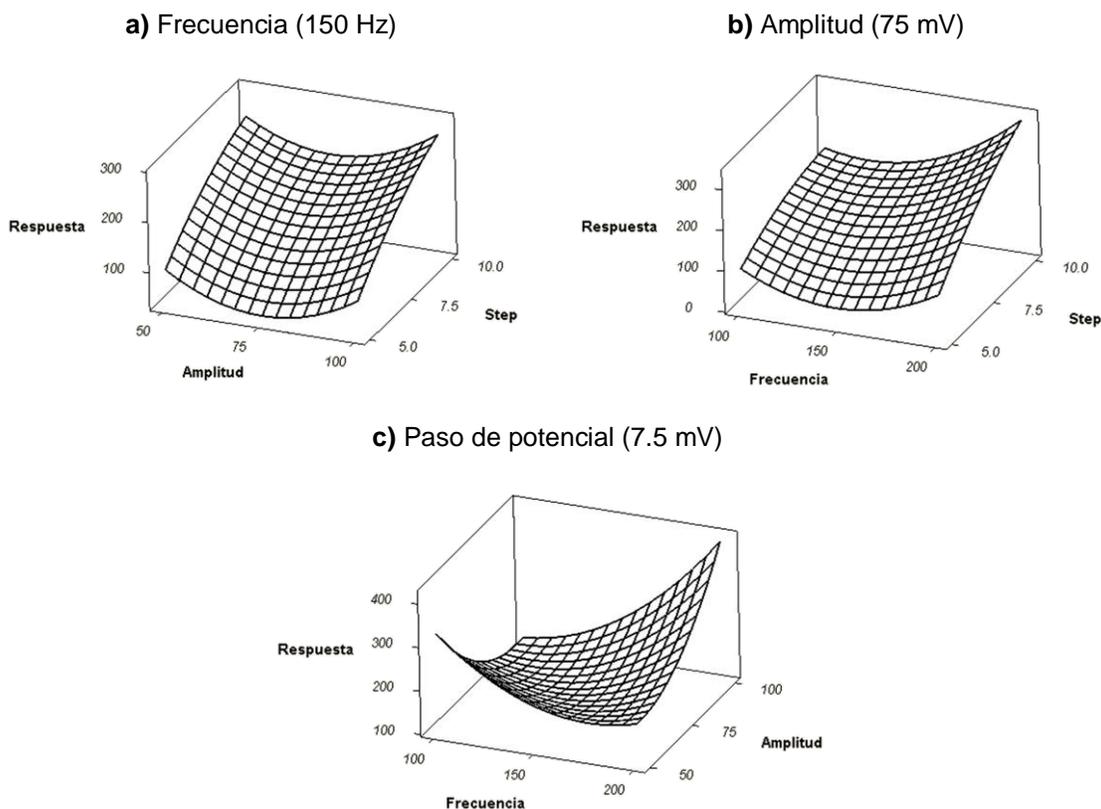


Figura 25. Gráficos de superficies de respuesta de la optimización de las variables instrumentales.

La ecuación (1) presenta la relación que tienen las variables con la intensidad de corriente de la señal presentando un coeficiente de correlación (r^2) de 0.95.

$$i_p = 2053.68 - 15.5645(F) + 0.0265(F)^2 - 27.9105(A) + 0.09668(A)^2 + 29.825(S) - 3.06(S) + 0.08554(F*A) + 0.2642(F*S) + 0.1056(A*S) \quad (1)$$

El análisis de los gráficos de optimización indica que la corriente de pico está directamente relacionada con los parámetros instrumentales que se optimizaron, por lo tanto, la máxima intensidad de pico i_p (513.6 μ A) se obtiene a una frecuencia de 200 Hz, amplitud de 100 mV y un paso de potencial de 10 mV.



El experimento confirmatorio proporcionó una intensidad de pico i_p de 504.3 μA , presentando un %DER de 2.34 por lo tanto la determinación de arsénico se puede realizar de manera confiable bajo las nuevas condiciones optimizadas.

Considerando la optimización de las variables instrumentales, se procedió a realizar una curva de calibración con las nuevas condiciones: E_d de -0.6 V, t_d de 120 s, frecuencia de 200 Hz, paso de potencial (*step*) de 10 mV y amplitud de 100 mV con agitación durante la deposición y sin desoxigenación del sistema. La curva de calibración se preparó en un intervalo de concentraciones de 5-200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, la cual se muestra en la Figura 26 y en la Tabla XIII se muestran los parámetros analíticos.

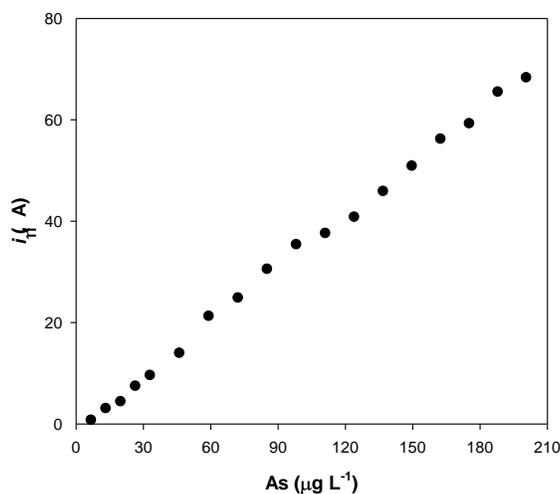


Figura 26. Curva de calibración en presencia de β -ciclodextrina utilizando disoluciones estándar de arsénico de 5 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabla XIII. Parámetros analíticos de la regresión de la línea de calibrado en presencia de β -ciclodextrina. Intensidad de corriente vs concentración de arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Parámetro analítico	Valor
Coefficiente de correlación (r^2)	0.998
Error típico de la regresión lineal	1.15
Ordenada al origen (μA)	-1.27 \pm 0.50
Pendiente ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	0.35 \pm 0.004
Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	9.8
Límite de cuantificación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	32.8
Intervalo lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	32.8 – 200



La optimización de las variables instrumentales perfeccionó la linealidad de la metodología, al igual que aumentó la sensibilidad de $0.064 \pm 0.003 \mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$ a $0.35 \pm 0.004 \mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$, indicando que existe mejor sensibilidad a concentraciones pequeñas bajo las nuevas condiciones de trabajo.

La optimización de las variables instrumentales permite dar seguimiento a las normas oficiales y monitorizar el contenido de arsénico presente en agua, ya que el límite de detección fue disminuido hasta $9.8 \mu\text{g L}^{-1}$. No obstante, no todas las condiciones de trabajo fueron optimizadas, como el tiempo de deposición, la concentración de cobre a depositar y la concentración de β -ciclodextrina.

5.4 OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DEL SISTEMA

Con el objetivo de evaluar si el límite de detección puede ser menor al encontrado con tan sólo optimizar los parámetros instrumentales, se procedió a realizar otro diseño Box-Behnken considerando tiempo de deposición, concentración de cobre a depositar y concentración de β -ciclodextrina. Al igual que el diseño anterior se eligieron 3 niveles para evaluar cada variable:

- Tiempo de deposición (t_d): 180, 120 y 60 s
- Concentración de cobre: 10.5, 6.5 y 2.5 mg L^{-1}
- Concentración de β -ciclodextrina expresada como pCD: 4, 3 y 2

El programa estadístico Minitab 15 indicó realizar 15 experiencias, haciendo por triplicado el punto central, es decir tiempo de deposición de 120 s, concentración de cobre de 6.5 mg L^{-1} y pCD de 3. Es importante destacar que el resto de las variables permanecieron constantes considerando los parámetros ya optimizados. El triplicado del punto central proporcionó un %DER de 3.9.

La ecuación (2) muestra la relación de las variables con la intensidad de pico i_p dando un coeficiente de correlación r^2 de 0.90.



$$i_p = 93.7408 - 36.0987[\text{Cu}] + 2.80495[\text{Cu}]^2 + 155.484(\text{pCD}) - 41.6208(\text{pCD})^2 - 1.26528(t_d) + 0.00211227(t_d)^2 + 2.73125(\text{pCD} * [\text{Cu}]) + 1.16833(\text{pCD} * t_d) - 0.265833([\text{Cu}] * t_d) \quad (2)$$

En la Figura 27 se muestran los gráficos de superficie que se obtuvieron del diseño Box-Behnken considerando constante el nivel central de la tercera variable.

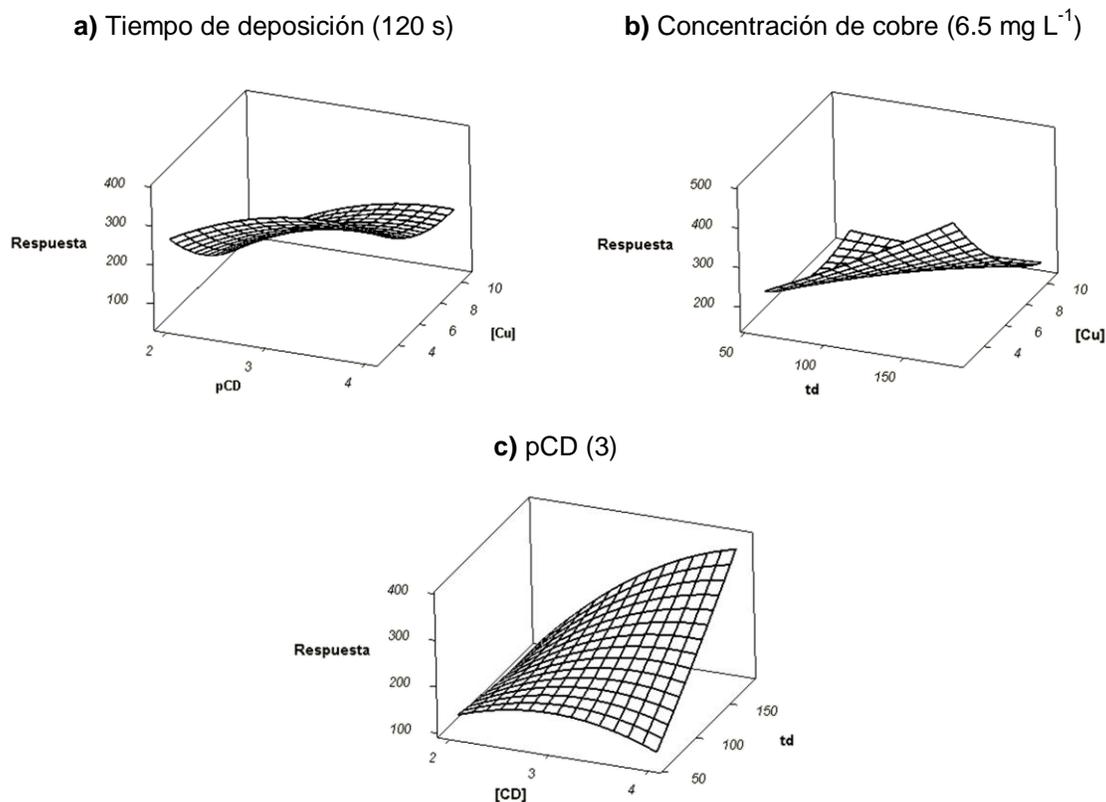


Figura 27. Gráficos de superficies de respuesta de la optimización de las variables del sistema.

El análisis de los gráficos de optimización indican que la corriente de pico i_p está directamente relacionada con las variables que se optimizaron, por lo tanto la máxima intensidad de pico (506.06 μA) se obtiene a un t_d de 180 s, 2.5 mg L⁻¹ de Cu y concentración de β -ciclodextrina (1×10^{-4} mol L⁻¹) expresada como pCD de 4.



El experimento confirmatorio proporcionó una intensidad de señal de 503.4 μA con un 2.5 %DER lo que demuestra la efectividad de la determinación de arsénico bajo dichas condiciones de trabajo.

Considerando la optimización del resto de variables, se procedió a realizar una curva de calibración con las nuevas condiciones: E_d de -0.6 V, t_d de 180 s, frecuencia de 200 Hz, paso de potencial (*step*) de 10 mV, amplitud de 100 mV, concentración de cobre de 2.5 mg L⁻¹ y concentración de β -ciclodextrina de 1×10^{-4} mol L⁻¹. La curva de calibración se preparó en un intervalo de concentraciones de 1-60 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As, la cual se muestra en la Figura 28 y en la Tabla XIV se muestran los parámetros analíticos.

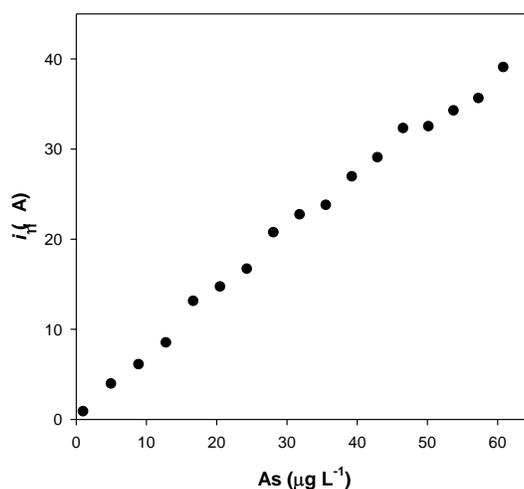


Figura 28. Curva de calibración en presencia de β -ciclodextrina utilizando disoluciones estándar de arsénico de 1 a 60 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Tabla XIV. Parámetros analíticos de la regresión de la línea de calibrado en presencia de β -ciclodextrina. Intensidad de corriente vs concentración de arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Parámetro analítico	Valor
Coefficiente de correlación (r^2)	0.992
Error típico de la regresión lineal	1.10
Ordenada al origen (μA)	1.42 ± 0.53
Pendiente ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	0.63 ± 0.01
Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	5.2
Límite de cuantificación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17.4
Intervalo lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	17.4 - 60



La optimización de las variables aumentó la sensibilidad de la metodología en un 180 % respecto a las condiciones sin optimizar y el límite de detección logró disminuirse hasta $5.2 \mu\text{g L}^{-1}$, con ello es posible dar seguimiento a las normas oficiales y monitorizar la cantidad de arsénico presente en agua potable que generalmente se destina a consumo humano.

5.5 INTERFERENCIAS

La metodología desarrollada tiene su aplicación en muestras de agua y según la NOM-127-SSA1-1994 en agua potable pueden estar presentes especies que de acuerdo a la metodología pueden actuar como interferentes en la determinación de arsénico, debido a que pueden poseer propiedades electroactivas sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo.

De acuerdo a lo anterior, se realizó la evaluación de interferentes; considerando a especies que posiblemente presentan electroactividad hacia la superficie de carbón vítreo, siendo estas Zn^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} . La evaluación se realizó considerando los límites máximos permisibles de estas especies según la NOM-127-SSA1-1994, siendo estos: 5 mg L^{-1} de Zn^{2+} , $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de Fe^{2+} , $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} y $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} .

A dichas concentraciones de los cationes y bajo las condiciones óptimas (E_d de -0.6 V , t_d de 180 s , frecuencia de 200 Hz , paso de potencial (*step*) de 10 mV , amplitud de 100 mV , concentración de cobre de 2.5 mg L^{-1} y concentración de β -ciclodextrina de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) se obtuvieron los voltamperogramas que se muestran en la Figura 29, que de acuerdo a los datos registrados con anterioridad el pico de oxidación de cobre se encuentra etiquetado como pico A, aunque poco desplazado a potenciales catódicos ($E_{\text{oxid}} = 3 \text{ mV}$), sin embargo la cuantificación de arsénico no se ve interferida por la presencia de los cationes al menos a las concentraciones que indica el límite máximo permisible en la norma oficial.



El pico de oxidación de arsénico (*pico B*) se ubica en 320 mV como ya se había mencionado con anterioridad, lo cual hace posible la monitorización de la concentración de arsénico en agua y con ello dar seguimiento a los lineamientos que indican las normas oficiales tanto nacionales como internacionales.

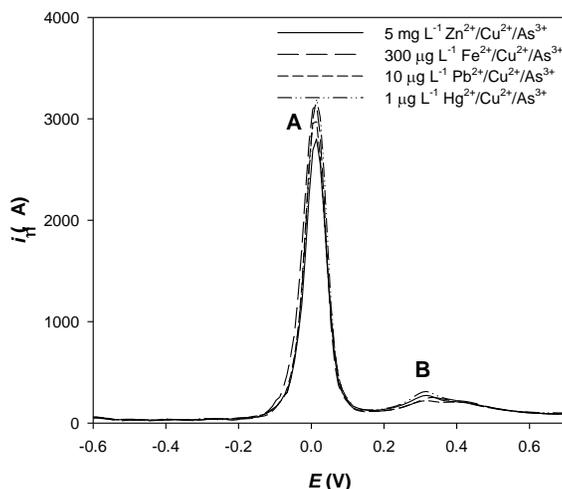


Figura 29. Voltamperograma de onda cuadrada de 2.5 mg L^{-1} de Cu(II) en presencia de β -ciclodextrina y $30 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III) para diferentes cationes. Condiciones: amplitud 100 mV, paso de potencial 10 mV, frecuencia 200 Hz, potencial de deposición -0.6 V y tiempo de deposición 180 s.

Dado que la presencia de iones cloruro en la muestra también es un interferente importante en la determinación de arsénico, fue necesario realizar la evaluación considerando de igual manera el límite máximo permisible que indica la norma. La NOM-127-SSA1-1994 indica que el límite máximo permisible de iones cloruro en agua es de 250 mg L^{-1} equivalente a $7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

La evaluación se realizó a las condiciones óptimas considerando las siguientes concentraciones de iones cloruro: 1×10^{-4} , 1×10^{-3} , 2.5×10^{-3} , 5×10^{-3} y $7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. En la Figura 30 se presentan los voltamperogramas obtenidos; no obstante, el sistema se vuelve menos oxidante ocasionando el desplazamiento de la señal de cobre (*pico A*) hacia potenciales catódicos esto debido a la formación de clorocomplejos de cobre (I) (Figura 31). Al formar el clorocomplejo es posible estabilizar al cobre (I), debido a que su potencial es modificado positivamente.



Por lo tanto, la determinación de arsénico se puede realizar sin problema a las condiciones de trabajo, ya que la señal correspondiente a los clorocomplejos de cobre (I) (*pico C*) se ubica en +155 mV y en consecuencia la señal de arsénico (*pico B*) se desplaza ligeramente a potenciales anódicos ubicándose en +400 mV.

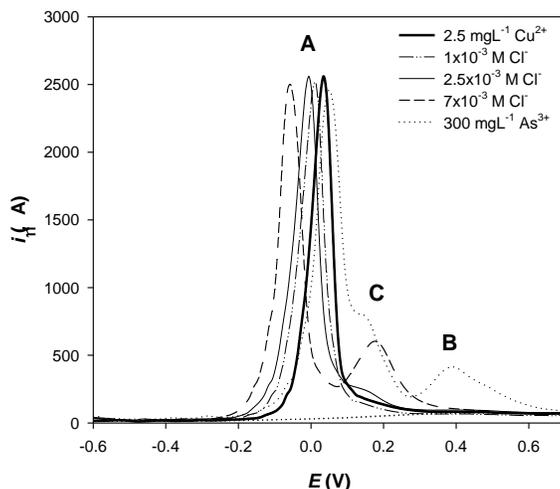


Figura 30. Voltamperograma de onda cuadrada de 2.5 mg L⁻¹ de Cu(II) en presencia de β -ciclodextrina y 300 mg L⁻¹ As(III) para diferentes concentraciones de iones cloruro. Condiciones: amplitud 50 mV, paso de potencial 5 mV, frecuencia 100 Hz, potencial de deposición -0.6 V y tiempo de deposición 180 s.

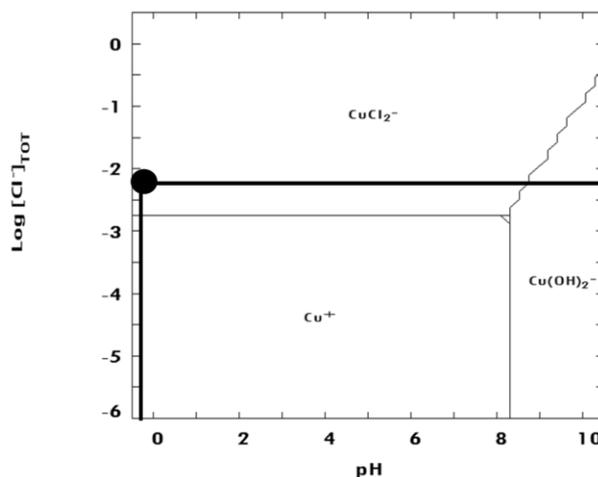


Figura 31. Diagrama para especies de cobre en el medio de análisis.



El análisis de una muestra de agua de pozo dopada con $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico dio como resultado el voltamperograma mostrado en la Figura 32 donde se muestra una señal en +24 mV correspondiente a cobre (*pico A*) y un hombro en +155 mV (*pico C*), que de acuerdo a los resultados anteriores se atribuye a la presencia de cloruros en la muestra; sin embargo, la señal de arsénico no se hace presente posiblemente a especies que se adsorben en la superficie del electrodo y lo pasivan impidiendo la deposición del arsénico.

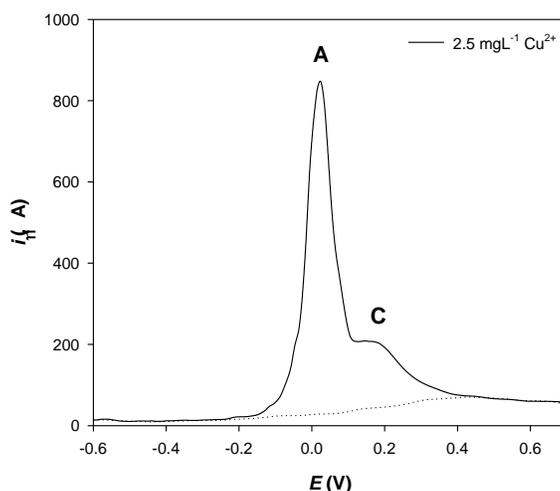


Figura 32. Voltamperograma de onda cuadrada de 2.5 mg L^{-1} de Cu(II) en presencia de β -ciclodextrina y $300 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III) para una muestra de agua de pozo. Condiciones: amplitud 50 mV, paso de potencial 5 mV, frecuencia 100 Hz, potencial de deposición -0.6 V y tiempo de deposición 180 s.

Para la eliminación de las especies que pasivan el electrodo se utilizó una resina de intercambio aniónico activada con iones sulfato (SO_4^{2-}), la cual también elimina los iones Cl^- cuando la muestra se encuentra a pH neutro.

Al realizar el análisis de la muestra de agua de pozo dopada con $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico se obtuvo el voltamperograma de la Figura 33, el cual muestra dos señales. El pico B se atribuye a la presencia de arsénico en la muestra, ya que la adición de concentraciones conocidas provoca un incremento de la intensidad de la señal conforme se incrementa la concentración de arsénico.

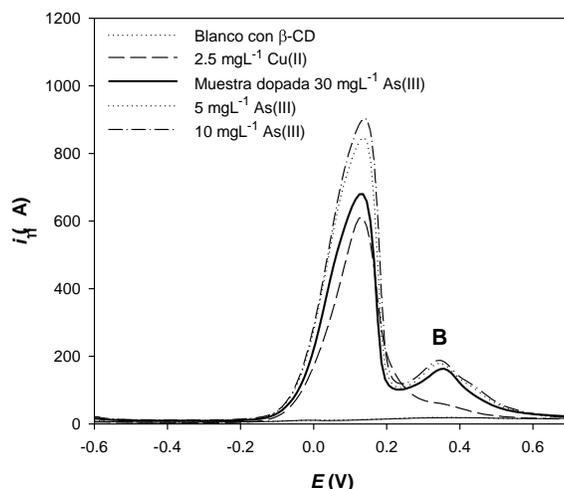


Figura 33. Voltamperograma de onda cuadrada de 2.5 mg L⁻¹ de Cu(II) en presencia de β -ciclodextrina y 300 μ g L⁻¹ As(III) para una muestra de agua de pozo. Condiciones: amplitud 50 mV, paso de potencial 5 mV, frecuencia 100 Hz, potencial de deposición -0.6 V y tiempo de deposición 180 s.

Como se puede observar en la Figura 33, el uso de la resina aniónica favoreció la eliminación de las especies que pasivan al electrodo de trabajo consiguiendo así que se pueda realizar la cuantificación de arsénico. Así mismo fue posible la eliminación de los iones cloruro. Los resultados sugieren que la o las especies que pasivan el electrodo y que están presentes en el agua de pozo, son de naturaleza aniónica.

5.6 REDUCCIÓN DE LA VENTANA ELECTROQUÍMICA DE TRABAJO

Considerando que el objetivo es la determinación de arsénico, se propuso recortar la ventana electroquímica de trabajo (-0.6 a +0.7 V) de +0.2 a +0.7 V. De acuerdo a los resultados obtenidos, la señal de arsénico se hace más fina (Figura 34) y es posible realizar la cuantificación de arsénico.

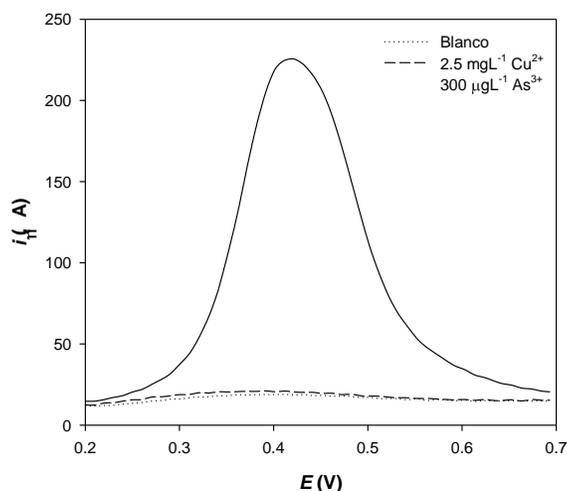


Figura 34. Voltamperograma de onda cuadrada de 2.5 mg L⁻¹ de Cu(II) en presencia de β-ciclodextrina y 300 µg L⁻¹ As(III). Condiciones: amplitud 50 mV, paso de potencial 5 mV, frecuencia 100 Hz, potencial de deposición -0.6 V y tiempo de deposición 180 s.

La presencia de los principales iones metálicos que interfieren en la cuantificación de arsénico en voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada no son significativos a las concentraciones que indica la NOM-127-SSA1-1994 siendo estos los límites máximos permisibles para Zn²⁺, Pb²⁺, Fe²⁺, Hg²⁺ y Cl⁻ (Figura 35).

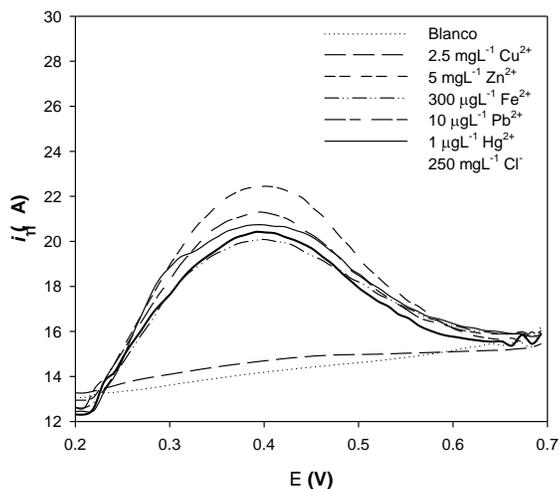


Figura 35. Voltamperograma de onda cuadrada de 2.5 mg L⁻¹ de Cu(II) en presencia de β-ciclodextrina y 300 µg L⁻¹ As(III) para diferentes aniones. Condiciones: amplitud 50 mV, paso de potencial 5 mV, frecuencia 100 Hz, potencial de deposición -0.6 V y tiempo de deposición 180 s.



Considerando la nueva condición de trabajo, se procedió a realizar una curva de calibración (Figura 36). El intervalo de linealidad que indica la curva de calibración es de 4-40 $\mu\text{g L}^{-1}$, así como un límite de detección de 3.5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

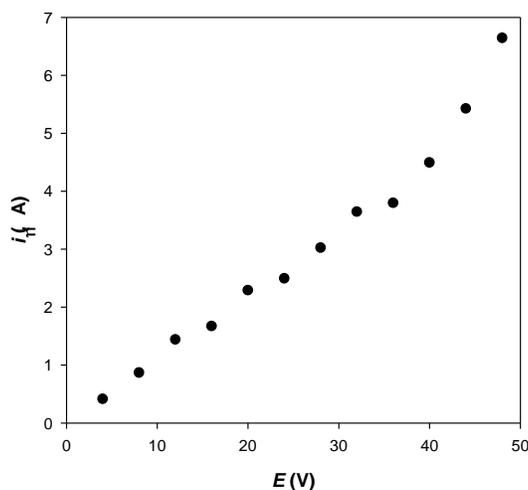


Figura 36. Curva de calibración en presencia de β -ciclodextrina utilizando disoluciones estándar de arsénico de 4 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

En la Tabla XV se muestran los parámetros analíticos que se han encontrado de la curva de calibración que se realizó bajo la nueva condición de trabajo.

Tabla XV. Parámetros analíticos de la regresión de la línea de calibrado en presencia de β -ciclodextrina. Intensidad de corriente vs concentración de arsénico ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Parámetro analítico	Valor
Coeficiente de correlación (r^2)	0.993
Error típico de la regresión lineal	0.116
Ordenada al origen (μA)	0.81 ± 0.08
Pendiente ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	1.11 ± 0.03
Límite de detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3.5
Límite de cuantificación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10.5
Intervalo lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	10.5 – 40.0

El límite de detección encontrado indica que la metodología propuesta es capaz de dar seguimiento a las normas oficiales y monitorizar la cantidad de arsénico presente en agua, principalmente en zonas de bajos recursos donde esta es destinada a consumo humano y provoca un alto riesgo a la salud del consumidor.



5.7 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE COBRE

De acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994, el límite máximo permisible de cobre en agua potable se ubica en 2.5 mg L^{-1} . Considerando que la metodología para cuantificar arsénico tendrá su aplicación también en agua potable, es importante tener en cuenta si la metodología no se ve afectada por la presencia excesiva de cobre en la muestra.

De acuerdo a lo anterior se realizó un estudio variando la concentración de cobre presente en la muestra, por lo tanto se depositaron sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo 4 concentraciones diferentes de cobre(II) y se realizó la detección de arsénico.

Las concentraciones de cobre a evaluar fueron: 2.5 , 5.0 , 7.5 y 10 mg L^{-1} de Cu^{2+} considerando una concentración constante de $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de arsénico. En la Figura 37 se muestran las señales de arsénico obtenidas a diferentes concentraciones de cobre depositados en la superficie del electrodo de carbón vítreo.

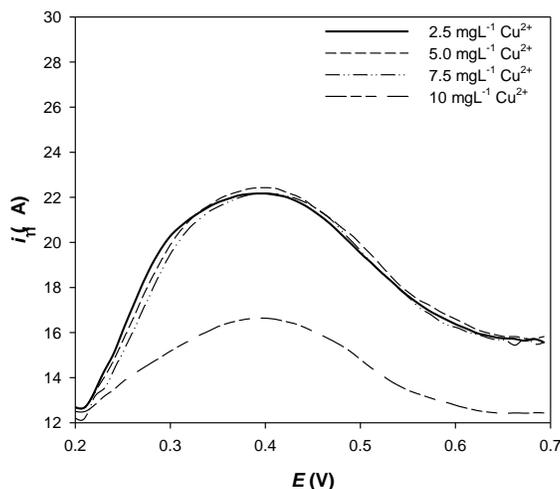


Figura 37. Voltamperograma de onda cuadrada a diferentes concentraciones de Cu(II) en presencia de β -ciclodextrina y $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ As(III). Condiciones: amplitud 50 mV, paso de potencial 5 mV, frecuencia 100 Hz, potencial de deposición -0.6 V y tiempo de deposición 180 s.



La detección de arsénico se puede realizar en presencia de cualquiera de las 4 concentraciones de cobre que se evaluaron, pero cuando el valor óptimo (2.5 mg L^{-1}) es cuadruplicado el análisis se ve afectado en cuestión de sensibilidad; sin embargo la NOM-127-SSA1-1994 no permite contenido de cobre $< 2.5 \text{ mg L}^{-1}$ en agua potable.

5.8 CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO DE TRABAJO

La morfología de los electrodepósitos de cobre y cobre-arsénico fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*).

La micrografía SEM de cobre electrodepositado en una solución de H_2SO_4 2 mol L^{-1} con β -ciclodextrina sobre la superficie de un electrodo de carbón vítreo se presenta en la Figura 38. En esta imagen se observan diferentes tamaños de partícula que oscilan entre $0.5\text{-}3 \mu\text{m}$ aproximadamente. La presencia de diferentes tamaños de partícula sugiere una nucleación de tipo progresiva (Alvarez y Salinas, 2003; Paunovic y Schlesinger, 2006).

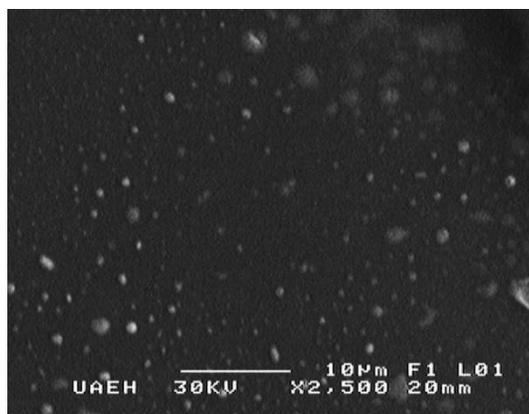


Figura 38. Micrografías SEM de la electrodeposición Cu(II) en presencia de β -ciclodextrina en H_2SO_4 2 mol L^{-1} a 2500X. Condiciones: potencial de deposición -0.6 V , tiempo de deposición 180 s y solución de CuSO_4 .

Con la intención de observar la influencia de la co-deposición de arsénico sobre las partículas de cobre se realizó un experimento bajo las siguientes condiciones: potencial de deposición de -0.6 V, tiempo de deposición de 180 s en un solución de ácido sulfúrico que contenía 2.5 mg L⁻¹ de cobre (CuSO₄), 30 µg L⁻¹ de arsénico (NaAsO₂) y 1×10^{-4} M de β-ciclodextrina. Las imágenes obtenidas se presentan en la Figura 39.

En la Figura 39a es posible hacer notar dos tipos de partículas. Las partículas con tamaños de 250 nm aproximadamente se atribuyen a cobre, por lo tanto la presencia de arsénico en el sistema hace posible la disminución de partículas. Las partículas más brillantes se atribuyen a partículas menos conductoras y son asignadas a cristales de arsénico.

Realizando un cálculo de áreas de cobre y arsénico se encontró que el arsénico se encuentra en mayor proporción con respecto al cobre en un 75%. En la Figura 39b se presenta la amplificación de una zona de la Figura 39a donde se observa el predominio de los cristales de arsénico en comparación con las partículas de cobre.

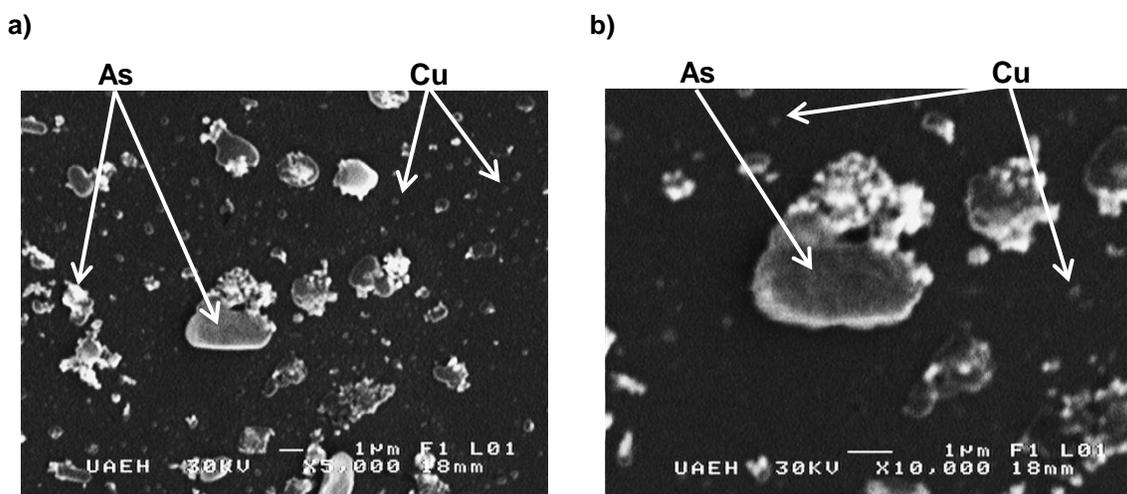


Figura 39. Micrografía SEM de la electrodeposición de Cu(II) y As(III) en presencia de β-ciclodextrina en H₂SO₄ 2 mol L⁻¹ a) 5000X y b) 10000X. Condiciones: potencial de deposición -0.6 V y tiempo de deposición 180 s.



La deposición de partículas de cobre sobre la superficie de carbón vítreo hace posible la co-deposición de cobre y arsénico observando que la especie predominante en la superficie es el arsénico.

5.9 APLICACIÓN

Conforme a los resultados obtenidos se procedió a realizar la cuantificación de As(III) en muestras de agua purificada dopada con arsénico, considerando los límites máximos permisibles indicados en normas internacionales y nacionales, siendo estos 10 y 25 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Las muestras se analizaron por triplicado mediante voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada en presencia de β -ciclodextrina y los resultados se contrastaron con espectrometría de absorción atómica con generador de hidruros. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla XVI.

Tabla XVI. Resultados experimentales de muestras de agua dopadas con arsénico para el contraste de significación prueba t asumiendo varianzas iguales.

Parámetros estadísticos	10 $\mu\text{g L}^{-1}$		25 $\mu\text{g L}^{-1}$	
	Voltamperometría	Absorción Atómica	Voltamperometría	Absorción Atómica
Media experimental	9.845	10.513	26.394	26.468
Varianza	0.017	0.636	2.236	0.413
F_{exp}	0.027		0.185	
F_{crit}	0.053			
t_{exp}	1.43		0.077	
t_{crit}	2.77			

Realizando como contraste de significación una prueba t con varianzas iguales (previa aplicación de una prueba F) (Miller y Miller, 2002) se demuestra que los datos obtenidos no difieren significativamente entre sí demostrando el buen funcionamiento del electrodo de carbón vítreo con co-depósito de cobre en la determinación de As(III).



Adicionalmente, se realizó la determinación de arsénico en muestras de agua contaminadas con arsénico tomadas de distintas zonas del municipio de Zimapán, Hidalgo. Los resultados obtenidos por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros demuestran bajo contenido de arsénico(III) (0.333 , 1.475 y $1.317 \mu\text{g L}^{-1}$) lo que hace pensar que el arsénico predomina como As(V) debido al medio oxidante en el que se encuentra. Debido a las bajas concentraciones encontradas, dichas muestras de agua no fueron aptas para ser analizadas por voltamperometría, ya que la concentración se encuentra por abajo del límite de detección.

5.10 CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos en la metodología propuesta dan cumplimiento a los objetivos planteados.
- La deposición de cobre sobre la superficie de un electrodo de carbón vítreo de manera *in-situ* hace posible la cuantificación de arsénico minimizando los problemas del principal interferente.
- La optimización de la metodología mediante el diseño Box-Behnken permitió obtener un límite de detección $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$, lo que permite dar seguimiento a las normas oficiales y monitorizar la cantidad de arsénico presente en agua destinada a consumo humano.
- La metodología desarrollada manifiesta un incremento de sensibilidad al modificar el medio de análisis y optimizar las variables. El incremento es de 27 veces con respecto al medio que no contiene aditivo.
- La disminución de la ventana electroquímica permite que se observe con claridad la señal de As^{3+} y que especies como Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} y Cl^- no interfieran significativamente en la determinación de arsénico.
- La disminución de la ventana electroquímica hace posible la obtención de límites de detección $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$ lo que permite monitorizar el contenido de arsénico en



agua para dar cumplimiento a las normas oficiales a nivel nacional e internacional.

- Los resultados del análisis de arsénico(III) en muestras de agua dopadas y contaminadas utilizando voltamperometría resultaron ser estadísticamente equivalente a los obtenidos por absorción atómica.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES GENERALES



VI. CONCLUSIONES

Conforme a los resultados obtenidos con la realización del presente trabajo se extienden las siguientes conclusiones:

- Las metodologías propuestas no requiere de desoxigenación de las muestras ni activación del electrodo de trabajo, lo que implica disminución de tiempos de análisis y la aplicación del método de manera descentralizada, permitiendo llegar a zonas inaccesibles y de bajos recursos.
- Los nuevos electrodos de trabajo proponen metodologías muy económicas en comparación con los electrodos convencionales sin sacrificar la efectividad del método.
- La presencia de un aditivo como la β -ciclodextrina en el medio de reacción permite un incremento de la sensibilidad, lo que hace posible la disminución de los límites de detección.
- Los límites de detección obtenidos son $< 10 \mu\text{g L}^{-1}$ lo que permite monitorizar el contenido de arsénico presente en agua para dar seguimiento a las normas oficiales a nivel nacional e internacional.
- Los resultados del análisis de As(III) en muestras de agua embotellada dopadas a dos distintas concentraciones y muestras de agua contaminas con arsénico utilizando voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada resultaron ser estadísticamente equivalente a los obtenidos por absorción atómica.

CAPÍTULO VII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



VII. REFERENCIAS

- Aksentijević, S.; Kiurski, J. and Vičinić-Vasić, M. (2012) Arsenic distribution in water/sediment system of Sevojno. *Environmental Monitoring and Assessment*, **184**, 335-341.
- Alvarez, A.E. and Salinas, D.R. (2003). Electrodeposición de Zn sobre HOPG en presencia de gelatina. Estudio por AFM. *Jornadas SAM, Congreso CONAMET-Simposio Materia 2003*. ISBN: 987-20975-0-X. Disponible en: <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/bariloche/Trabajos/A06/0616.pdf> (Enero 2013).
- Alves, G.M.S.; Magalhães, J.M.C.S.; Salaün, P.; Van den Berg, C.M.G. and Soares, H.M.V.M. (2011) Simultaneous electrochemical determination of arsenic, copper, lead and mercury in unpolluted fresh waters using a vibrating gold microwire electrode. *Analytica Chimica Acta*, **703**, 1-7.
- Arancibia, V.; López, A.; Zúñiga, M.C. and Segura, R. (2006) Extraction of arsenic as the diethyl dithiophosphate complex with supercritical fluid and quantitation by cathodic stripping voltammetry. *Talanta*, **68**, 1567-1573.
- Bás, B.; Jakubowska, M. and Kowalski, Z. (2006) Rapid pretreatment of a solid silver electrode for routine analytical practice. *Electroanalysis*, **18**, 1710-1717.
- Beckermann, B. (1982) Determination of monomethylarsonic acid and dimethylarsinic acid by derivatization with thioglycolic acid methylester and gas-liquid chromatographic. *Analytica Chimica Acta*, **135**, 77-84.
- Bikash K., J. and C. Retna, R. (2008) Gold nanoelectrode ensembles for the simultaneous electrochemical detection of ultratrace arsenic, mercury and copper. *Analytical Chemistry*, **80**, 4836-4844.
- Camacho, L.M.; Gutiérrez, M.; Alarcón-Herrera, M.T.; Villalba, M.L. and Deng, S. (2011) Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA. *Chemosphere*, **83**, 211-225.
- Cavicchioli, A.; La-Scalea, M.A. and Gutz, I.G.R. (2004) Analysis and speciation of traces of arsenic in environmental, food and industrial samples by voltammetry: a review. *Electroanalysis*, **16**, 697-711.



- Clark, E.A. and Fritsch, I. (2004) Anodic stripping voltammetry enhancement by redox magnetohydrodynamics. *Analytical Chemistry*, **76**, 2415-2418.
- CNA (Comisión Nacional del Agua) (2007) *Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento*. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México.
- Cserhati, T. and Forgacs, E. (2003) *Cyclodextrins in Chromatography*. The Royal Society of Chemistry. Gran Bretaña (Adobe Digital Editions Version).
- Dai, X. and Compton, R.G. (2006a) Direct electrodeposition of gold nanoparticles onto indium tin oxide film coated glass: Application to the detection of arsenic(III). *Analytical Sciences*, **22**, 567-570.
- Dai, X. and Compton, R.G. (2006b) Detection of As(III) via oxidation to As(V) using platinum nanoparticle modified glassy carbon electrodes: arsenic detection without interference from copper. *Analyst*, **131**, 516-521.
- Dodziuk, H. (2006) *Cyclodextrins and their complexes. Chemistry, analytical methods, applications*. Wiley-VCH. Alemania. (Adobe Digital Editions Version).
- Du, Y.; Zhao, W.; Xu, J.J. and Chen, H.Y. (2009) Electrochemical determination of arsenite in neutral media on reusable gold nanostructured films. *Talanta*, **79**, 243-248.
- Feng, Y.L.; Chen, H.Y.; Tian, L.C. and Narasaki, H. (1998) Off-line separation and determination of inorganic arsenic species in natural water by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with hydride generation combined with reaction of arsenic(V) and L-cysteine. *Analytica Chimica Acta*, **375**, 167-175.
- Fuku, X.; Iftikar, F.; Hess, E.; Iwuoha, E. and Baker P. (2012) Cytochrome c biosensor for determination of trace levels of cyanide and arsenic compounds. *Analytica Chimica Acta*, **730**, 49-59.
- Galán-Vidal, C.A.; Méndez-Cortés, S.P.; Rodríguez-Ávila, J.A.; Álvarez-Romero, G.A.; Páez-Hernández, M.E. and Hernández-Cruz, M. (2007) Electrochemical assay of arsenic(III) by square wave anodic stripping voltammetry at a silver disposable screen printed electrode. *Electrochemistry and Materials Engineering*. Ed. Palomar-Pardavé, M. and Romero-Romo, M. India. 67-89.
- Giacomino, A.; Abollino, O.; Lazzara, M.; Malandrino, M. and Mentasti, E. (2011) Determination of As(III) by anodic stripping voltammetry using a lateral gold



- electrode: Experimental conditions, electron transfer and monitoring of electrode surface. *Talanta*, **83**, 1428-1435.
- Gibbon-Walsh, K.; Salaün, P. and Van den Berg, C.M.G. (2010) Arsenic speciation in natural waters by cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, **662**, 1-8.
 - Gibbon-Walsh, K.; Salaün, P.; Uroic, M.K.; Feldmann, J.; McArthur, J.M. and Van den Berg, C.M.G. (2011) Voltammetric determination of arsenic in high iron and manganese groundwaters. *Talanta*, **85**, 1404-1411.
 - Gibbon-Walsh, K.; Salaün, P. and Van den Berg, C.M.G. (2012) Determination of arsenate in natural pH seawater using a manganese-coated gold microwire electrode. *Analytica Chimica Acta*, **710**, 50-57.
 - Grabarczyk, M. (2010) Stripping voltammetric determination of As(III) in natural water samples containing surface active compounds, *Electroanalysis*, **22**, 2012-2023.
 - He, Y.; Zheng, Y.; Ramnaraine, M. and Locke, D.C. (2004) Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples. *Analytica Chimica Acta*, **511**, 55-61.
 - He, Y.; Zheng, Y. and Locke, D.C. (2007) Cathodic stripping voltammetric analysis of arsenic species in environmental water samples. *Microchemical Journal*, **85**, 265-269.
 - Henke, K. R. (2009) Environmental chemistry, health threats and waste treatment. Wiley. Gran Bretaña. (Adobe Digital Editions Version).
 - Hung, D.Q.; Nekrassova, O. and Compoton, R.G. (2004) Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, **64**, 269-277.
 - Ivandini, T.A.; Sato, R.; Makide, Y.; Fujishima, A. and Einaga, Y. (2006) Electrochemical detection of arsenic(III) using iridium-implanted boron-doped diamond electrodes. *Analytical Chemistry*, **78**, 6291-6298.
 - Jain, C.K. and Ali, I. (2000) Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*, **34**, 4304-4312.
 - Jaka, S.; Prasada R., T. and Prabhakara R., G. (1987). Anodic-stripping voltammetric determination of arsenic at a copper-coated glassy-carbon electrode. *Talanta*, **34**, 574-576.



- Jiajie, L. and Nagaosa, Y. (2007) Cathodic stripping voltammetric determination of As(III) with in situ plated bismuth-film electrode using the catalytic hydrogen wave. *Analytica Chimica Acta*, **593**, 1-6.
- Kamenev, A.I.; Orlov, S.E. and Lyakhov, A.B. (2001) Electrochemical preconcentration of arsenic(III) in its determination by stripping voltammetry at graphite electrodes modified with gold and copper. *Journal of Analytical Chemistry*, **56**, 850-854.
- Karthikeyan, S.; Prasada R., T. and Iyer, C.S.P. (1999) Determination of arsenic in sea water by sorbent extraction with hydride generation atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **49**, 523-530.
- Khairy, M.; Kampouris, D.K.; Kadara, R.O. and Banks, C.E. (2010) Gold nanoparticle modified screen printed electrodes for the trace sensing of arsenic(III) in the presence of copper(II). *Electroanalysis*, **22**, 2496-2501.
- Li, D.; Li, J.; Jia, X.; Han, Y. and Wang, E. (2012) Electrochemical determination of arsenic(III) on mercaptoethylamine modified Au electrode in neutral media. *Analytica Chimica Acta*, **733**, 23-27.
- Litter, M.I.; Farías, S.S. and Armienta, M.A. (2009) *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. CYTED. Argentina (Adobe Digital Editions Version).
- Mandal, B.K. and Suzuki, K.T. (2002) Arsenic round the world: a review. *Talanta*, **58**, 201-235.
- Manisankar, P.; Vedhi, C.; Salevanathan, G. and Arumugan, P. (2008) Differential pulse stripping voltammetric determination of heavy metals simultaneously using new polymer modified glassy carbon electrodes. *Microchimica Acta*, **163**, 289-295.
- Marawi, I.; Wang, J. and Caruso, J.A. (1994) Graphite furnace hydride preconcentration and subsequent detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **291**, 127-136.
- Martínez, G. and Gómez, M.A. (2007) Ciclodextrinas: Complejos de inclusión con polímeros. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **8**, 300-312.
- Martinez-Huitle, C.A.; Fernandes, N.S.; Cerro-Lopez, M. and Quiroz, M.A. (2010) Determination of trace metals by differential pulse voltammetry at chitosan modified electrodes. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **28**, 39-49.



- Mays, D.E. and Hussam, A. (2009) Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment-A review. *Analytica Chimica Acta*, **646**, 6-16.
- McClintock, T.R.; Chen, Y.; Bundschuh, J.; Oliver, J.T.; Navoni, J.; Olmos, V.; Villaamil L. E.; Ahsan, H. and Parvez, F. (2012) Arsenic exposure in Latin America: Biomarkers, risk assessments and related health effects. *Science of the Total Environment*, **429**, 76-91.
- Melamed, D. (2005) Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements. *Analytica Chimica Acta*, **532**, 1-13.
- Méndez-Cortés, S.P. (2010). Sensores electroquímicos para la cuantificación de arsénico en agua. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. México.
- Miller, J.N. and Miller, J.C. (2002) *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Prentice-Hall. España.
- Mohan, D. and Pittman Jr., C.U. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, **142**, 1-53.
- NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que se debe someterse el agua para su potabilización. Diario Oficial de la Federación. México.
- Norkus, E. (2009) Metal ion complexes with native cyclodextrins. An overview. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **65**, 237-248.
- NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua-Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas-Método de prueba. Diario Oficial de la Federación. México.
- Ottakam T. M.M.; Basit, H.; Sánchez, J.A.; Goyer, C.; Coche-Guerente, L.; Dumy, P.; Sampath, S.; Labbé, P. and Moutet, J.C. (2012) Multilayer assemblies of polyelectrolyte-gold nanoparticles for the electrocatalytic oxidation and detection of arsenic(III). *Journal of Colloid and Interface Science*, **383**, 130-139.
- Paunovic, M. and Schlesinger, M. (2006) *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. Second edition. New York. (Adobe Digital Editions Version).
- Phan, K.; Sthiannopkao, S.; Heng, S.; Phan, S.; Huoy, L.; Hung W., M. and Kim, K.W. (2012) Arsenic contamination in the food chain and its risk assessment of



populations residing in the Mekong River basin of Cambodia. *Journal of Hazardous Materials*, available online <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.005>.

- Piech, R. and Kubiak, W.W. (2007a) Determination of trace arsenic with DDTC-Na by cathodic stripping voltammetry in presence of copper ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **599**, 59-64.
- Piech, R.; Baś, B.; Niewiara, E. and Kubiak, W.W. (2007b) Determination of trace arsenic on hanging copper amalgam drop electrode. *Talanta*, **72**, 762-767.
- Pradosh, R. and Anupama, S. (2002) Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen. *Current Science*, **82**, 38-45.
- Prakash, S.; Chakrabarty, T.; Singh, A.K. and Shahi, V.K. (2012) Silver nanoparticles built-in chitosan modified glassy carbon electrode for anodic stripping analysis of As(III) and its removal from water. *Electrochimica Acta*, **72**, 157-164.
- Priyabrata, P.; Priyabrata, S.; Dipankar, B. and Sreela, P. (2010) Development of some electrochemical systems for detection of arsenic in drinking water. *Sensor Letters*. **8** (4), 577-583.
- Punrat, E., Chuanuwatanakul, S., Chailapakul, O., Takayanagi, T., Kaneta, T. and Motomizu, S. (2012) Determination of arsenic(III) by sequential injection/anodic stripping voltammetry (SI/ASV) using *in-situ* thin film-modified screen-printed carbon electrode (SPCE). *Journal of Flow Injection Analysis*, **29**, 11-16.
- Ramesha, G.K. and Sampath, S. (2011) In-situ formation of grapheme-lead oxide composite and its use in trace arsenic detection. *Sensors and Actuators B*, **160**, 306-311.
- Ringbom, A. (1963) *Complexation in Analytical Chemistry*. Wiley-Interscience, New York.
- Salaün, P.; Planer-Friedrich, B. and Van den Berg, C.M.G. (2007) Inorganic arsenic speciation in water and seawater by anodic stripping voltammetry with a gold microelectrode. *Analytica Chimica Acta*, **585**, 312-322.
- Salaün, P.; Gibbon-Walsh, K.B.; Alves, G.M.S.; Soares, H.M.V.M. and Van der Berg, C.M.G. (2012) Determination of arsenic and antimony in seawater by voltammetric and chronopotentiometric stripping using a vibrated gold microwire electrode. *Analytica Chimica Acta*, **746**, 53-62.



- Salimi, A.; Mamkhezri, H.; Hallaj, R. and Soltaniam, S. (2008) Electrochemical detection of trace amount of arsenic(III) at glassy carbon electrode modified with cobalt oxide nanoparticles. *Sensors and Actuators B*, **129**, 246-254.
- Shin, S.H. and Hong, H.G. (2010) Anodic stripping voltammetric detection of arsenic(III) at platinum-iron(III) nanoparticle modified carbon nanotube on glassy carbon electrode. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **31**, 3077-3083.
- Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2005). *Fundamentos de Química analítica*. Thomson. México.
- Song, Y. and Swain, G.M. (2007) Total inorganic arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode. *Analytica Chimica Acta*, **593**, 7-12.
- Szejtli, J. (1988) Cyclodextrin Technology. Klumer Academic Publishers Dordrecht. Hungría. (versión en línea, disponible en: http://books.google.com.mx/books?id=Lh63qhMUKhQC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false (Diciembre 2012)).
- Szejtli, J. (2004) Past, present and future of cyclodextrin research. *Pure and Applied Chemistry*, **76**, 1825-1845.
- Tchounwou, P.B.; Centeno, J.A. and Patlolla, A.K. (2004) Arsenic toxicity, mutagenesis and carcinogenesis-a health risk assessment and management approach. *Molecular and Cellular Biochemistry*, **255**, 47-55.
- Wang, S. and Mulligan, C.N. (2006) Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment*, **366**, 701-721.
- WHO (World Health Organization), Arsenic in drinking water (2001) Fact sheet No. 210. Disponible en: www.who.int/mediacentre/factsheets/fs210/en/ (Diciembre 2012).
- Xiao, L.; Wildgoose, G.G. and Compton, R.G. (2008) Sensitive electrochemical detection of arsenic(III) using gold nanoparticle modified carbon nanotubes via anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, **620**, 44-49.
- Xu, H.; Zeng, L.; Xing, S.; Shi, G.; Chen, J.; Xian, Y. and Jin, L. (2008) Highly ordered platinum-nanotube arrays for oxidative determination of trace arsenic(III). *Electrochemistry Communications*, **10**, 1893-1896.



- Yamada, D.; Ivandini, T.A.; Komatsu, M.; Fijishima, A. and Einaga Y. (2008) Anodic stripping voltammetry of inorganic species of As^{3+} and As^{5+} at gold-modified boron doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **615**, 145-153.
- Yin, X.B.; Yan, X.P.; Jiang, Y. and He, X.W. (2002) On-line coupling of capillary electrophoresis to hydride generation atomic fluorescence spectrometry for arsenic speciation analysis. *Analytical Chemistry*, **74**, 3720-3725.
- Yusof, N.A.; Daud, N.; Tee, T.W. and Abdullah, A.H. (2011) Electrocatalytic characteristic of carbon nanotubes/glutamine/nafion modified platinum electrode in development of sensor for determination of As(III). *International Journal Electrochemical Science*, **6**, 2385-2397.