

Desarrollo y validación de un método voltamétrico para la determinación de antimonio en medio acuoso.

Development and validation of a voltammetric method for the determination of antimony in an aqueous medium.

Hugo Romero B. ^{1*}, Thalia Vera ¹, Carlos García ¹, Byron Lapo¹, Fredis Pesantez¹

¹ Grupo de Investigación Aplicaciones Electroanalíticas, Laboratorio de Electroanalítica y Bioenergía, Carrera Ingeniería Química, Universidad Técnica de Machala, Ecuador. *hromero@utmachala.edu.ec

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de investigación consistió en desarrollar y validar un método voltamétrico para la determinación de antimonio en medio acuoso. Para medir la concentración de antimonio se utilizó la técnica de voltamperometría de redisolución anódica, mediante el uso de un potenciostato PARSTAT multi-canal marca Princeton Applied Research con software Versa Studio. Para llevar a cabo el registro de los voltamperogramas, se contó con un sistema de tres electrodos, que consistió en carbón vítreo como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un electrodo de platino como contraelectrodo. En una primera etapa del proceso electroanalítico se aplicó una cronoamperometría a $E = -1.2$ V durante un tiempo de pre-concentración de 50 s, esto para lograr la electrodeposición del antimonio metálico (Sb^0) en la superficie del electrodo de carbón vítreo. Seguidamente se aplicó una voltametría de barrido lineal con potenciales entre $E_i = -1.2$ V y $E_f = 0.5$ V a una velocidad de $v = 20$ mV s⁻¹. Para validar el método para la cuantificación de antimonio se determinó la linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación. La linealidad del método fue demostrada a partir del coeficiente de proporcionalidad de 0,9961. El coeficiente de variación (CV) tuvo un valor de 14,2%, lo cual indica que la precisión del método es aceptable. Por su parte la exactitud se encuentra dentro de los criterios de consideración del método, debido que se determinó una recuperación de 114 %. Adicionalmente se encontró que el límite de detección y límite de cuantificación corresponden a valores de 1,45 mg L⁻¹ y 4,42 mg L⁻¹ respectivamente.

Palabras clave: Validación, electroanalítica, voltametría, antimonio.

ABSTRACT

The objective of this research was to develop and validate a voltammetric method for the determination of antimony in aqueous medium. To measure the concentration of antimony the anodic stripping voltammetry technique was applied, by using a potentiostat multi-channel PARSTAT mark with Versa Princeton Applied Research Studio software. To carry out the registration of voltammograms, he had a three-electrode system, which consisted of glassy carbon as working electrode, Ag / AgCl as reference electrode and a platinum electrode as a counter electrode. In a first stage of the process, a chronoamperometry to $E = -1.2$ V was applied for a time pre-concentration of 50 s, to achieve this electrodeposition of metallic antimony (Sb^0) on the surface of the glassy carbon electrode. Next, a linear sweep voltammetry with potentials between -1.2 V and $E_i = E_f = 0.5$ V was applied at a rate of $v = 20$ mV s⁻¹. To validate the method for quantification of antimony determined linearity, precision, accuracy, detection limit and quantitation limit. The linearity of the method was demonstrated from the proportionality coefficient of 0.9961. The coefficient of variation (CV) had a value of 14.2%, indicating that the accuracy of the method is acceptable. Meanwhile the accuracy is within the criteria for consideration of the method, because a 114% recovery was determined.

Additionally it was found that the detection limit and quantitation limit values correspond to 1.45 mg L⁻¹ and 4.42 mg L⁻¹ respectively.

Keywords: Validation, electroanalytical, voltammetry, antimony.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años hay una creciente necesidad de nuevas tecnologías y los métodos para la seguridad y el control de calidad en una gama de diferentes aplicaciones. (Gil, y otros, 2008). Los metales pesados son elementos potencialmente tóxicos, cuya presencia en el medio ambiente se ha incrementado notablemente en las últimas décadas, fundamentalmente por la acción del hombre. La contaminación metálica supone una amenaza medioambiental importante para los seres vivos (Alonso, 2004). La existencia de antimonio (Sb) en el ambiente es una consecuencia de la utilización de sustancias que contienen Sb empleado en la fabricación de vidrio, la cerámica, frenos de automóviles, retardantes de llama, etc. (Ordoñez, 2015).

La exposición a cantidades relativamente altas de antimonio durante un largo periodo de tiempo puede provocar irritación de los ojos, piel y pulmones. Si la exposición continúa se pueden producir efectos más graves, tales como enfermedades pulmonares, problemas de corazón, diarrea, vómitos severos y úlceras estomacales. Estos efectos sobre la salud tiene preocupada a la población acerca de los peligros de la exposición al antimonio. (Larrazabal, 2007).

La electroanalítica es una opción accesible e innovadora para la cuantificación de trazas de metales pesados, se basa en el comportamiento de la corriente y el potencial sobre la superficie de un electrodo de trabajo. Así mismo, la voltamperometría constituye una alternativa de amplio espectro, económica y amigable con el medio ambiente.

La voltamperometría de redisolución anódica es reconocida como una de las técnicas más convenientes para la medición de trazas de iones de metales pesados, en particular, debido a su capacidad de pre-concentrar analitos en la superficie del electrodo de trabajo, lo que permite la cuantificación de iones de metales pesados a niveles de traza y ultratrazas de concentración. (Wang, 2006). La corriente medida durante la oxidación es proporcional a la cantidad (concentración) de analito que fue depositada. (Lledó & Calixto, 2007).

La validación de un método analítico es el proceso donde se demuestra la confiabilidad de los resultados establecido por los estudios de laboratorio para garantizar el cumplimiento de una serie de requisitos indispensables para la futura aplicación analítica del método. Estos requisitos son expresados en términos de parámetros analíticos (Hidalgo, Suárez, & Fernández, 2008). Así mismo, la validación de una método de análisis es asegurar que cada medición futura en el análisis de rutina será lo suficientemente cerca del valor verdadero desconocido para el contenido del analito en la muestra (González, 2006). El objetivo de la presente investigación fue desarrollar un método electroanalítico que permita cuantificar de manera precisa, exacta y lineal la concentración de antimonio mediante una la voltametría de redisolución anódica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la obtención de datos se utilizó un potenciostato PARSTAT multi-canal marca Princeton Applied Research con software Versa Studio Potenciostat. Para llevar a cabo el registro de los voltamperogramas, se contó con un sistema de tres electrodos, tales como: carbón vítreo como electrodo de trabajo, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un electrodo de platino como contraelectrodo. Toda la cristalería utilizada en el desarrollo del método voltamétrico se lavó con un detergente libre de metales, luego con agua destilada y posteriormente se colocó en baños de ácido nítrico 1 M, por una hora, finalmente se enjuagó con agua desionizada. Se preparó un electrolito soporte a partir de ácido fosfórico (H_3PO_4) 0.5 M, grado analítico marca SIGMA-ALDRICH. Además, se necesitó de un estándar de antimonio (Sb) de 1000 mg L^{-1} marca AccuStandard, a partir de la cual se prepararon diluciones de 5, 10, 15 y 20 mg L^{-1} de Sb en electrolito soporte, para realizar la validación del método. Adicionalmente, se burbujeó nitrógeno al 99 % de pureza para eliminar el oxígeno en el sistema acuoso. Por su parte, la limpieza del electrodo de trabajo de carbón vítreo se realizó con una solución de alúmina de 0,3 y 0,1 micrones. Para asegurar la limpieza de la celda electrolítica, se empleó lavados con ácido nítrico 1 M, por una hora. Por otro lado, se realizó la activación electroquímica del electrodo de carbón vítreo para obtener una superficie limpia mediante una voltamperometría cíclica de múltiples ciclos en solución de H_3PO_4 0,5 M con un barrido de potencial entre: $E_i = -1\text{V}$ y $E_f = 1\text{V}$ a una velocidad de barrido (v) = 20 mV.s^{-1} y ciclos = 50.

Método electroanalítico

La voltamperometría de redisolución anódica fue la técnica utilizada en este trabajo, para lo cual se realizó en primer lugar una cronoamperometría a $E = -1.2$ V durante un tiempo de pre-concentración de 50 s para que se logre la electrodeposición del antimonio metálico (Sb^0) en la superficie del electrodo de carbón vítreo. Seguidamente se aplicó una voltametría de barrido lineal de potencial entre $E_i = -1.2$ V y $E_f = 0.5$ V a $v = 20$ mV.s⁻¹, el antimonio se oxidó desprendiéndose del electrodo de carbón vítreo a un potencial de 84,96 mV, lo cual generó un incremento de corriente que se observó en los voltamperogramas. Los análisis fueron realizados a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Validación del método analítico

Con el objetivo de validar el método para la cuantificación de antimonio se determinó la linealidad, precisión, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación según la validación realizada por Ramírez (2013):

Linealidad del sistema: Se prepararon cuatro concentraciones de antimonio por triplicado, en un rango de 5, 10, 15, 20 mg L⁻¹, respectivamente. Se construyó una curva de calibración expresada como intensidad de corriente (I) vs concentración teórica. Los resultados se procesaron estadísticamente a través de Microsoft Excel y se determinó los siguientes parámetros analíticos: r (coeficiente de correlación lineal), r² (coeficiente de determinación), a (intercepto) y b (pendiente).

Precisión: Se analizaron 9 muestras para 4 los niveles de concentración antes mencionados, a partir de los cuales se determinó la desviación estándar relativa. Según la Food and Drug Administration – FDA (2001). En este sentido, la desviación estándar relativa (RSD) debe ser menor del 20% para concentraciones de nivel bajo, y menor de 15% para las concentraciones medias y altas.

Exactitud: La exactitud se llevó a cabo analizando 10 muestras por cada concentración (5, 10, 15 y 20 mg L⁻¹) a las cuales se le determinó el porcentaje de recuperación por medio de la ecuación (Ec.) 1.

Ec. 1

$$\%R = \frac{\text{Concentración calculada}}{\text{Concentración teórica}} \times 100$$

Una recuperación entre 90 y 120% permitirá considerar que el método tiene una exactitud aceptable.

Límite de detección y límite de cuantificación

Estos parámetros se determinaron utilizando la desviación estándar y la pendiente de la curva de calibración normal elaborada con las disoluciones de Sb cuya concentración se encuentra cercana a la señal del blanco. Por otra parte, para calcular la desviación estándar del blanco se necesitó de la elaboración de 5 blancos.

Para el cálculo del límite de detección y el límite de cuantificación se usaron las siguientes ecuaciones:

$$L. D. = \frac{3,29 * S_b}{b_1} \quad \text{Ec. 2}$$

$$L. C = \frac{10 * S_b}{b_1} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde S_b es la desviación estándar de las lecturas del blanco analítico y b_1 es la pendiente de la curva de calibración normal.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra la cronoamperometría realizada para la electrodeposición del antimonio sobre el electrodo de carbón vítreo (electrodo de trabajo) en forma de Sb^0 (metálico) a partir de una solución 5 ppm de antimonio utilizando como electrolito soporte H_3PO_4 0,5 M.



Figura 1. Cronoamperograma del Sb en solución de 5 ppm I_3PO_4 , cátodo de carbón vítreo. $E = -1.2$ V, $t = 50$ s.

Luego de la electrodeposición mostrada en la Figura 1, se procedió con la etapa de redisolución anódica del antimonio mediante voltametría de barrido lineal (Figura 2),

donde este metal se oxidó desprendiéndose del electrodo de carbón vítreo a un potencial de 84,96 mV, lo que generó un incremento de corriente. Este fenómeno nos permitió cuantificar por regresión lineal de una curva de calibración, la concentración en solución de los iones oxidados. A partir de la Figura 2, la altura del pico (corriente máxima), o en su defecto, el área del pico (corriente total) pueden ser usadas para calcular la concentración del analito (Sb) en la solución. La Tabla 1 muestra el análisis del pico voltamétrico en el voltamperograma obtenido. Por otro lado, la Figura 3 muestra un voltamperograma de Sb en solución electrolítica H_3PO_4 0,5 M, donde se puede observar como aumenta el pico de intensidad de corriente en función de la concentración de las soluciones evaluadas a un potencial de 84,96 mV.

Los resultados experimentales de la linealidad del sistema se muestran en la Figura 4 y los resultados del procesamiento estadístico se resumen en la Tabla 2.

Tabla 1. Análisis del pico de Sb en solución de 5 mg L^{-1} Sb en $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_3PO_4 , cátodo de carbón vítreo; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $E_i = -1.2 \text{ V}$, $E_r = 0.5 \text{ V}$.

Análisis del pico de corriente	
Intensidad de corriente del pico	4,612 μA
Potencial del pico	84,957 mV
FWHM	31,87 V
Área	1,626 μC
Rango	15 mV a 156,4 mV

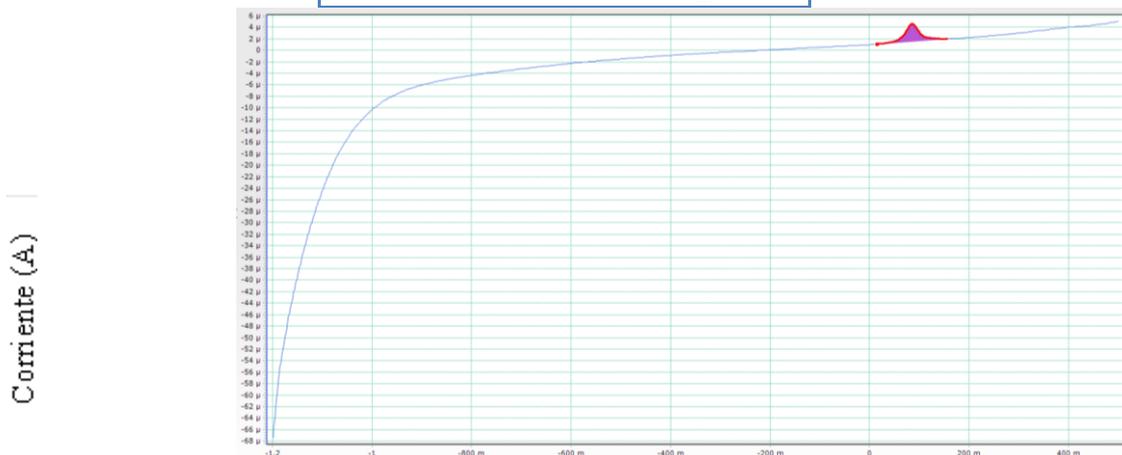


Figura 2. Voltamperograma de Sb en solución de 5 mg L^{-1} Sb en $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_3PO_4 , cátodo de carbón vítreo, pico de análisis 4,612 μA ; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$, $E_i = -1.2 \text{ V}$, $E_r = 0.5 \text{ V}$; $E_{\text{oxidación}} = 84,96 \text{ mV}$.

Según el cumplimiento de los parámetros estadísticos establecidos (Tabla 2) se valida la linealidad del sistema. El conjunto de estos resultados permitió afirmar que el método fue lineal en el rango estudiado, ya que se obtuvo una proporcionalidad (0,9961) entre la respuesta obtenida y la concentración del analito, tal como se muestra en la Figura 4 y se

demuestra por el cumplimiento de todos los criterios estadísticos que derivan del análisis de la regresión para un nivel de confianza de 95%.

Tabla 2. Resultados del parámetro de linealidad para un nivel de confianza de 95%

Parámetro	Resultados	Criterio de aceptación
Linealidad	$y = 0,7405x + 0,5705$	$Y = bx + a$
	0,9981	$r \geq 0,99$
	0,9961	$r^2 \geq 0,99$
	$t_{cri} < t_r (\alpha = 0,05, n = 4)$	Intercepto no significativo
		$t_{cri} < t_r (4,303)$
	0,7405	$b \cong 1$
$t = 361,93$	t alta	

Fuente: Los autores

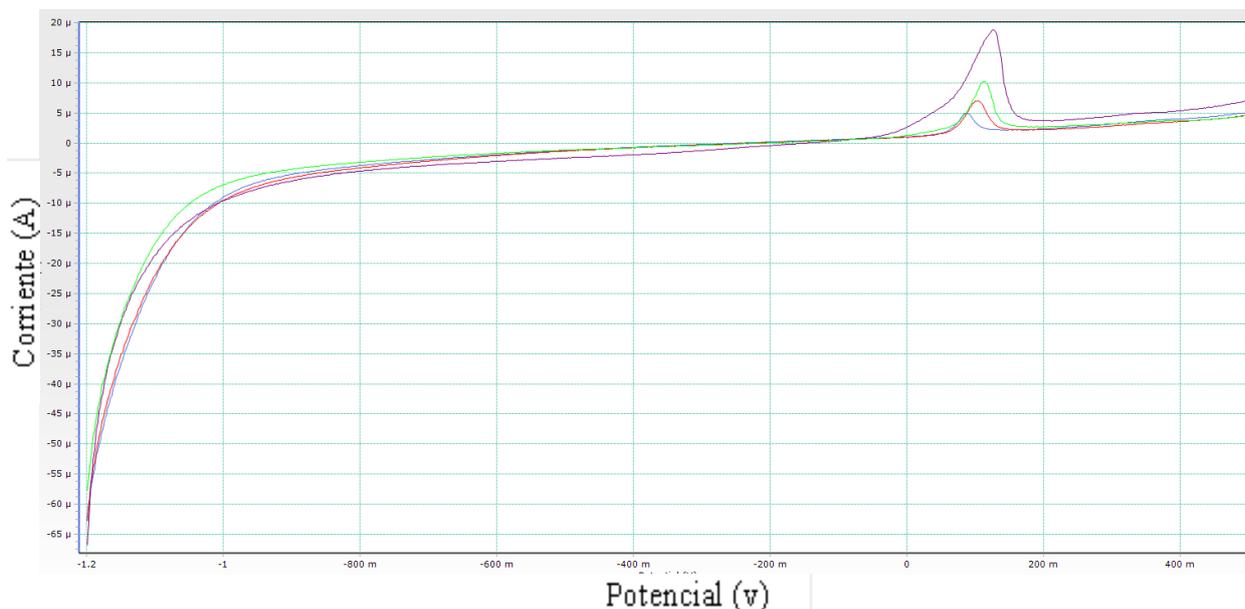


Figura 3. Voltamperograma de Sb en solución de 5 mg L⁻¹ Sb (línea azul), 10 mg L⁻¹ Sb (línea roja), 15 mg L⁻¹ Sb (línea verde) y 15 mg L⁻¹ Sb (línea lila) en 0,5 mol L⁻¹ H₃PO₄, cátodo de carbón vítreo; $v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $E_i = -1,2 \text{ V}$, $E_f = 0,5 \text{ V}$; $E_{oxi} = 84,957 \text{ mV}$.

Así mismo, en la Tabla 3 se pueden observar los resultados del límite de detección y límite de cuantificación que son de 1,45 mg L⁻¹ y 4,42 mg L⁻¹ respectivamente. Por otro lado, en lo referente al coeficiente de variación (CV), se pudo establecer que fue de 14,2% (Tabla 4), lo cual indica que la precisión del método es aceptable. Adicionalmente, la exactitud del método obtenida a partir del % de recuperación calculado (ecuación 1) utilizando la ecuación de la recta (Figura 4) para una concentración de 5ppm, se encuentra dentro de los criterios de consideración establecidos, debido a que se determinó una recuperación de 114 %, que se encuentra dentro de los parámetros aceptados que son de 90 a 120%.

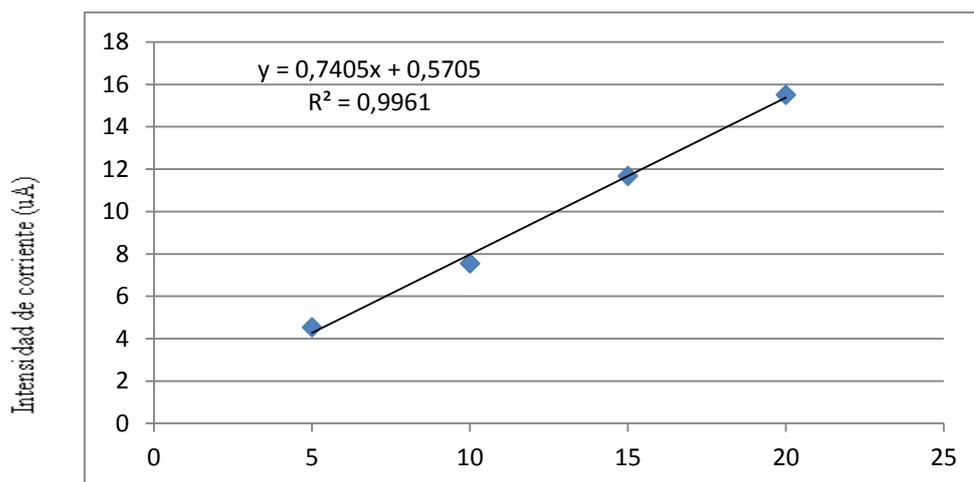


Figura 4. Curva de calibración para la determinación de Sb con adición de solución estándar (5, 10, 15 y 20 mg L⁻¹).

Tabla 3. Resultados del límite de detección y límite de cuantificación del método.

b ₁	Y (μA)					Media	Desv.	LD	LC
0,7405	5,089	5,056	5,885	5,022	5,118	5,234	0,327	1,45	4,42

Fuente: Los autores

Tabla 4. Análisis de precisión del método.

X (ug/mL)	Y (uA)	f= Y/X
5	4,548	0,9096
5	4,612	0,9224
5	4,855	0,9710
5	6,221	1,2442
5	5,694	1,1388
5	5,339	1,0678
5	5,268	1,0536
5	5,166	1,0332
5	5,723	1,1446
10	8,825	0,8825
10	9,385	0,9385
10	6,979	0,6979
10	7,492	0,7492
10	6,733	0,6733
10	7,558	0,7558
10	7,050	0,7050
10	6,150	0,6150
10	7,473	0,7473
15	10,831	0,7221
15	11,614	0,7743
15	11,094	0,7396
15	11,590	0,7727
15	10,736	0,7157
15	11,689	0,7793
15	11,584	0,7723

15	11,399	0,7599
15	10,223	0,6815
20	16,816	0,8408
20	16,294	0,8147
20	18,245	0,9123
20	17,357	0,8679
20	17,452	0,8726
20	18,047	0,9024
20	18,782	0,9391
20	18,639	0,9320
20	17,973	0,8987
Promedio de f	0,860	
s	0,148	
RSD	0,142	
CV (%)	14,2	
Conclusión	Repetibilidad del método aceptable	

Fuente: Los autores

CONCLUSIONES

Se logró determinar que el potencial del pico de oxidación del antimonio en las condiciones voltamétricas estudiadas fue de 84,96 mV. Por su parte, la linealidad del método fue demostrada a partir del coeficiente de proporcionalidad de 0,9961 entre la respuesta obtenida y la concentración del analito. El coeficiente de variación (CV) obtenido tuvo un valor de 14,2%, lo cual indica que la precisión del método es aceptable. Por su parte la exactitud se encuentra dentro de los criterios de consideración del método, debido que se determinó una recuperación de 114 %. Adicionalmente se encontró que el límite de detección y límite de cuantificación corresponden a valores de 1,45 mg L⁻¹ y 4,42 mg L⁻¹ respectivamente.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Grupo y Semillero de Investigación Aplicaciones Electroanalíticas (AEA) de la Carrera de Ingeniería Química de la Universidad Técnica de Machala, Ecuador, por el apoyo brindado al desarrollo del presente trabajo de investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alonso, J., García, M. A., Pérez, M., & Melgar, M. J. (2004). Acumulación de metales pesados en macromicetos comestibles y factores que influyen en su captación. *Revista de Toxicología*, 21(1), 11-15.
- Alonso, J., García, M., Pérez, M., & Melgar, J. (2004). Acumulación de metales pesados en macromicetos comestibles y factores que influyen en su captación. *Revista de Toxicología*, 21(1), 11-15.
- Gil, L., Barat, J., Garcia, E., Ibañez, J., Martínez, R., Soto, J., y otros. (2008). Fish freshness analysis using metallic potentiometric electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 131(2), 362-370.
- González, A. G. (2006). A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(3), 227-238.
- Hidalgo, C., Suárez, Y., & Fernández, M. (2008). Validación de una técnica potenciométrica para determinar el grado de desacetilación de la quitosana.
- Larrazabal, F. L. (2007). Bismuto, Antimonio y Arsénico. Universidad de Callao: Minerba Books.
- Lledó, D., & Calixto, F. (2007). Aplicación de métodos de preconcentración/determinación de metales pesados en sedimentos y aguas: membranas líquidas-espectroscopía atómica y voltametría de redisolución.
- Ordoñez, J., Fernández, L., Romero, H., Carrera, P., & Alvarado, J. (2015). Electrochemical generation of antimony volatile species, stibine, using gold and silver mercury amalgamated cathodes and determination of Sb by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 141, 259-266.
- Ramírez, C., Olarte, E., Tellez, E., & Palma, M. (2013). Validación del método analítico para la determinación de mercurio total en sangre humana por Espectrofotometría de absorción atómica Zeeman RA-915+ con el módulo de pirolisis Pyro-915+. *Revista Colombiana de Química*, 42(3), 326-343.
- Renteria, B., & Zepeda, F. (2008). Estudio preliminar de un método voltamperométrico para la determinación de plomo en agua potable.
- U.S. Food and Drug Administration (FDA). Guidance for the Industry. Bioanalytical Method Validation. Estados Unidos de América. 2001. Disponible en: <http://www.fda.gov/downloads/Drugs/.../Guidances/ucm070107.pdf>.
- Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry*. John Wiley & Sons.