

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO PARA DETERMINAR ESTAÑO TOTAL EN AGUA

Erick R. ESPINOZA CASTELLÓN y Ana L. ALVARADO GÁMEZ

Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) y Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, Apartado Postal 11501-2060, San Pedro de Montes de Oca, San José, Costa Rica. Correo electrónico: ana.alvaradogamez@ucr.ac.cr

(Recibido febrero 2010, aceptado septiembre 2011)

Palabras clave: voltamperometría adsortiva, estaño, análisis de trazas, azul de metileno, ácido oxálico

RESUMEN

Se desarrolló un método analítico sensible para la determinación de trazas de estaño en muestras de agua destilada, agua desionizada, agua de grifo, agua de río y agua de mar, por voltamperometría de redisolución catódica con diferencial de pulsos y preconcentración adsortiva, ácido oxálico como ligando y azul de metileno como agente catalítico, bajo condiciones óptimas: barrido catódico de -300 a -700 mV, potencial de preconcentración de -350 mV, tiempo de electrodepósito de 30 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud del pulso 40 mV y ancho del pulso 20 ms. Se estudió la señal voltamperométrica de los diferentes picos por voltamperometría cíclica para los procesos de oxidación o reducción de Sn^{2+} a Sn^0 , Sn^0 a Sn^{2+} y Sn^{2+} a Sn^{4+} , que se utilizaron con la técnica de diferencial de pulso y de onda cuadrada. La metodología propuesta tiene un límite de detección de $0.03 \mu\text{g/L}$ y un límite de cuantificación de $0.1 \mu\text{g/L}$, con una sensibilidad promedio de $24 \text{ nA}/(\mu\text{g/L})$, y un ámbito lineal comprendido entre 0.1 y $20 \mu\text{g/L}$. Muestras de agua enriquecidas mostraron porcentajes de recuperación de 109, 109 y 113 % para 0.50, 2.00 y $10.02 \mu\text{g/L}$ de estaño en agua, con un coeficiente de variación de 7.5, 4.8 y 6.9 %, respectivamente. Se aplicó la metodología en diferentes muestras de aguas cuyo contenido de Sn total osciló entre 0.5 y $5.4 \mu\text{g/L}$.

Key words: adsorptive voltammetry, tin, trace analysis, methylene blue, oxalic acid

ABSTRACT

A sensitive analytical method to determine traces of tin in distilled water, deionized water, tap water, river water and sea water by adsorptive differential pulse cathodic stripping voltammetry, oxalic acid as a ligand and methylene blue as a catalytic reagent was developed, under optimal conditions: initial potential -300 mV, final potential -700 mV, preconcentration potential -350 mV, electrodeposition time 30 s, scan rate 20 mV/s, pulse amplitude 40 mV and pulse width 20 ms. Different peaks signals were studied by cyclic, differential pulse and square wave voltammetry, for oxidation and reduction processes and systems: $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^0$, $\text{Sn}^0 / \text{Sn}^{2+}$ and $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$. The proposed methodology has a limit of detection $0.03 \mu\text{g/L}$ and a limit of quantification $0.11 \mu\text{g/L}$, with an average sensitivity $24 \text{ nA}/(\mu\text{g/L})$ in a dynamic range between 0.1 and 20

µg/L. Recovery rates of spiked water samples of 109, 109 and 113 % were obtained for 0.50, 2.00 and 10.02 µg/L of tin in water, and variation coefficient of 7.5, 4.8 and 6.9 %, respectively. Total tin concentration found among different water samples vary between 0.5 and 5.4 µg/L.

INTRODUCCIÓN

La salud humana y el bienestar de los animales en su estado natural pueden ser afectados de manera significativa por la gran cantidad y variedad de sustancias químicas que los seres humanos descartan al ambiente cada día. Es así como se ha desarrollado el campo de la ecotoxicología, en el cual se analizan las respuestas normales y las de estrés de los organismos sometidos a pruebas realizadas con sustancias contaminantes en el laboratorio, para luego hacer extrapolaciones a los efectos en los seres humanos. (Espina y Vanegas 1996, Van der Schalie *et al.* 1999).

Al estudiar los mecanismos de acción y las consecuencias de los efectos tóxicos de una sustancia química determinada se ha descubierto, por ejemplo, que ocurre un mal funcionamiento del sistema endocrino en organismos marinos (Cheek *et al.* 1998, Roncaglioni *et al.* 2004). Un ejemplo de esa toxicidad son los compuestos orgánicos de estaño, tales como el tributilestaño y el trifenilestaño, utilizados en la industria y la agricultura, y que desató gran controversia en décadas pasadas (Meng *et al.* 2009).

En la década de 1990 varios investigadores encontraron características de macho en hembras de especies de neogasterópodos inducidas por la presencia de tributilestaño (TBT) (Tester y Ellis 1995). La presencia de estos cambios fue utilizada como indicador de exposiciones pasadas y presentes a compuestos de tributilestaño por Foale (1993) y Ellis y Pattisina (1990). En Costa Rica se realizó un estudio sobre imposexo inducido por TBT en caracoles *Thais brevidentata* en el Pacífico de Costa Rica (Gravel *et al.* 2006). Esta alteración provoca una disminución en la capacidad de reproducirse, por lo cual las especies tienden a declinar. Se conocen aproximadamente 150 especies de neogasterópodos que son susceptibles de sufrir este problema (Macías-Carranza *et al.* 1997, Oberdörster y Cheek 2000, Cheek 2006, Gravel *et al.* 2006). En los seres humanos la presencia de este compuesto causa inflamación del tracto biliar, edema del sistema nervioso central, alteración del metabolismo del calcio e induce a la anorexia (Gao y Siong 1996).

Los compuestos orgánicos de estaño se introducen al ecosistema de manera antrópica y su estructura

general es L_nSnX_{4-n} , donde n es 2 ó 3, L puede ser un grupo metilo, butilo, octilo o fenilo, X puede ser Cl, maleato, acetato, laureato ó N-acetilasparaginato (Dopp *et al.* 2004) con diversos usos en la industria ya que pueden actuar como fungicidas, bactericidas, insecticidas, preservantes de madera, de textiles, de papeles o estabilizador en la fabricación de cloruro de polivinilo (Suzuki *et al.* 1998, Dopp *et al.* 2004). Debido a la diversidad de usos de los compuestos de tributilestaño TBT como anti-incrustante en pinturas de barcos, es un contaminante común de ecosistemas marinos y de agua dulce superior a los niveles de toxicidad aguda y crónica. (Antizar-Ladislao 2008)

El consumo mundial en 1989 se estimó en 3.5×10^7 toneladas. Se ha logrado su cuantificación en animales como peces, crustáceos, cefalópodos, equinodermos y en mamíferos como los delfines y en los tiburones (Hai *et al.* 1999, Michel y Averty 1999). En China se han encontrado cantidades apreciables de cloruro de tributilestaño en los alimentos de origen vegetal (Qunfang *et al.* 2004). En Japón la Ley de Control de Sustancias Químicas prohíbe desde el año 1990 el óxido de tributilestaño para cualquier uso. Además la Organización Marítima Internacional recomienda una prohibición total en el uso de cloruro de tributilestaño, en pinturas anti-incrustantes utilizadas en barcos a partir de 2003 y una prohibición total a partir de 2008 (Qunfang *et al.* 2004). En Taiwan se encontraron niveles relativamente altos de contaminación por compuestos orgánicos de estaño en ambientes acuáticos, aguas costeras, sedimentos, ostras, caracoles y peces (Meng *et al.* 2009).

Es posible realizar la determinación de especies organometálicas de estaño utilizando cromatografía de gases acoplada a un analizador de masas o una separación por cromatografía líquida con detección por espectrometría de plasma acoplado inductivo y de masas (González 2003, Yu *et al.* 2008) también se puede cuantificar estaño por absorción atómica, con un sistema de generación de hidruros (Cabredo *et al.* 1998). Así mismo, se lo puede medir utilizando espectroscopia de emisión atómica con inducción de plasma acoplado inductivamente (Galbács *et al.* 2000).

Las metodologías electroquímicas con preconcentración adsorptiva han resultado ser muy convenientes,

versátiles y rápidas. Estas también proporcionan buena selectividad y sensibilidad. Fueron desarrolladas para la cuantificación en alimentos, aleaciones y en matrices ambientales; de manera general utilizan agentes complejantes (Lexa y Stulik 1982, Locatelli y Torsi 1998). De acuerdo con Lexa y Stulik (1982) es posible determinar estaño en aleaciones, utilizando ácido oxálico como agente complejante y azul de metileno como agente catalítico. Además Qiong *et al.* (1999) utilizaron el mismo sistema ácido oxálico-azul de metileno para la cuantificación de estaño IV en alimentos enlatados en concentraciones del orden de los mg/L ($\mu\text{g/mL}$ como lo reportan), con la técnica polarográfica derivativa de un solo barrido, DSSP y el par redox Sn (IV) – Sn (II) con un pico de reducción a -0.80 V (Qiong *et al.* 1999).

El sistema azul de metileno y Sn (II) ha sido estudiado por diferentes grupos, por ejemplo Grases y March (1985) determinaron tecnecio por reducción del azul de metileno con Sn (II) y posteriormente Amat *et al.* (1986) realizaron un estudio de la cinética y del mecanismo de la reducción del azul de metileno por el Sn (II) en presencia y ausencia de tecnecio. Ambos grupos coincidieron en que el Sn (II) es un reductor del azul de metileno y se puede catalizar con tecnecio.

El Sn^{2+} es un ion reductor y es más estable que el Sn^{4+} pues se hidroliza fácilmente precipitando como hidróxido de estaño IV, la reducción de Sn^{4+} a Sn^{2+} tiene un potencial positivo, $+0.15\text{ V}$. El potencial negativo del par $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^0$ es de -0.136 V por lo que este elemento se disuelve lentamente en HCl. Por lo tanto para los procesos electrolíticos es recomendable trabajar el azul de metileno en medio de HCl en presencia de Sn^{2+} (Buriel *et al.* 1978). Sin embargo, no se tiene el mecanismo por el cual en el electrodo de gota suspendida de Hg se puede reducir el complejo de Sn(II)-ácido oxálico en presencia de azul de metileno.

Los compuestos organometálicos de estaño se degradan en los ecosistemas acuáticos. Como resultado final de este proceso se genera estaño inorgánico. Algunos estudios demuestran que en aguas de río donde no ha ocurrido introducción antrópica de estaño, las concentraciones naturales de este elemento son de $1\mu\text{g/L}$ o incluso menores (Landmeyer 2004).

La técnica voltamperométrica de redisolución con preconcentración adsorptiva y diferencial de pulso permite cuantificar la concentración de estaño total en aguas a los niveles de trazas, siendo esta una técnica muy sensible y de menor costo en cuanto a equipo que las técnicas de absorción atómica o diversos tipos de cromatografía.

En este trabajo se logró cuantificar Sn con una técnica voltamperométrica más sensible que la utilizada por Qiong *et al.* (1999) que determinaron estaño en alimentos, mientras que con la técnica propuesta es posible cuantificar este metal en aguas en el orden de $1\mu\text{g/L}$ (ng/mL), niveles 1000 veces más bajos que los determinados por este grupo de investigadores.

ASPECTOS EXPERIMENTALES

Se utilizó un analizador polarográfico modelo BAS 100 B/W, conectado a un sistema de tres electrodos BAS CGME para llevar a cabo el registro de los voltamperogramas, que consta de un electrodo de gota suspendida de mercurio como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un electrodo auxiliar de platino. La cristalería utilizada en el desarrollo del método y su aplicación en muestras reales se lavó con un detergente libre de metales, luego con agua destilada y posteriormente se colocó en baños de ácido clorhídrico al 20 % v/v, por dos semanas, finalmente se enjuagó con agua ultrapura. El agua para preparar los reactivos y hacer diluciones fue agua ultrapura proveniente de un sistema de destilación, un desionizador Barnsted y un purificador Milli-Q, con una conductividad de $0.055\mu\text{S}$.

Se prepararon disoluciones estándar de 2000 mg/L de Sn(II) y de 10000 mg/L de Sn(IV) a partir de las cuales se obtuvieron disoluciones intermedias y de trabajo de 100, 10 y 1 mg/L de Sn(II) y Sn(IV). Se preparó una disolución de ácido oxálico de 0.6 mol/L y de azul de metileno 0.02 %, ambos reactivos de calidad para análisis. El nitrógeno para desoxigenar el sistema fue 99 % de pureza, el cual se pasó además por una trampa de vanadio para eliminar trazas de oxígeno.

Para la obtención de los voltamperogramas se midió en la celda polarográfica una masa total de 10 g que contenía cantidades determinadas de la muestra, de la disolución de ácido oxálico de 0.6 mol/L , azul de metileno 0.02 %, y agua ultrapura hasta completar los 10 g. Posteriormente se desoxigenó por un periodo de 300 s con un flujo de nitrógeno antes de iniciar la medición, también se realizó una desoxigenación por 30 s entre cada intervalo de mediciones. Se optimizaron los parámetros experimentales e instrumentales que influyen en la intensidad de la señal analítica brindada por métodos electroquímicos, tales como: concentración de ácido oxálico, concentración de azul de metileno, potencial y tiempo de preconcentración, velocidad de barrido,

altura de pulso, ancho de pulso, entre otros. Se inició con el método recomendado por Qiong *et al.* (1999), posteriormente se varió cada parámetro mencionado, uno a la vez y se mantuvieron los otros constantes y se escogió aquellos que dieran las mejores intensidades de corriente.

La concentración de estaño en las muestras se cuantificó por el método de adición estándar, para lo cual se adicionaron alícuotas de 10 μL con micropipeta de una disolución patrón de 1 mg/L de Sn, en un ámbito dinámico entre 0.5 $\mu\text{g/L}$ y hasta 25 $\mu\text{g/L}$ de Sn.

Se determinaron los siguientes parámetros de mérito: el límite de detección, límite de cuantificación, sensibilidad, coeficiente de variación y porcentaje de recuperación de acuerdo con el método de Taylor (1987), para lo cual se realizaron siete réplicas independientes. Se evaluó el efecto producido por la presencia de otros metales, utilizando disoluciones preparadas a partir de patrones de 1000 mg de la casa Merck de los siguientes metales: hierro, cobre, plomo, cadmio y selenio y agua ultrapura. Se analizaron muestras de agua potable, agua de río y agua de mar, realizando la medición en la muestra directamente sin ningún tratamiento, las muestras de agua de mar se digirieron con ácido nítrico.

Se probaron varias técnicas voltamperométricas para la cuantificación de estaño, tanto para Sn (IV) como para Sn (II). Se escogieron las más sensibles como son la de onda cuadrada y la redisolución catódica con diferencial de pulso y preconcentración adsortiva.

La técnica de onda cuadrada es una técnica diferencial de gran amplitud que consta de una onda compuesta por una onda cuadrada simétrica en la base de un potencial que aumenta en forma de escalera, aplicado en el electrodo de trabajo. La corriente se mide dos veces durante cada ciclo de la onda cuadrada, una al final del pulso directo y otra al final del pulso inverso. Debido a que la amplitud de modulación de esta técnica es muy grande, los pulsos inversos producen la reacción inversa de los productos que se generan en el sentido directo. La diferencia entre esas dos mediciones se grafica contra el potencial de escalera. El voltamperograma en forma de pico que se forma es simétrico y se debe a la suma de corrientes anódicas y catódicas que se generan en el proceso de oxidación y posterior reducción del analito de interés, que al tener signo opuesto dan como resultado una corriente mayor, lo que hace esta técnica más sensible que la de diferencial de pulso. La otra técnica utilizada es la voltamperometría de redisolución anódica y catódica con diferencial de

pulso y preconcentración adsortiva. Esta es una técnica extremadamente sensible para medir trazas de metales. Su sensibilidad se debe a la combinación de un paso previo de preconcentración con un procedimiento avanzado de medición, que genera una señal muy favorable, una razón de fondo. Los metales o los complejos de estos se preconcentran en factores de 100 a 1000 veces, lo que baja los límites de detección a dos o tres órdenes de magnitud en comparación con técnicas voltamperométricas en fase de disolución. Esta técnica consta de dos pasos, primeramente se aplica un potencial de electrólisis para la preconcentración del metal o el complejo, que se reduce o se oxida en la gota de mercurio, dependiendo del potencial aplicado y posteriormente se da un barrido en sentido inverso donde el metal, su catión o el complejo se redisuelven en la disolución (Wang 2006). Debido a la alta sensibilidad de ambas técnicas y a los bajos límites de detección, en esta investigación se trabajó con las dos, para determinar la que daba mejores resultados. En el **cuadro I** se presentan los parámetros instrumentales optimizados de la técnica de redisolución catódica y anódica con diferencial de pulso y de voltamperometría de onda cuadrada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estaño presenta varios estados de oxidación, por lo cual es posible realizar la cuantificación utilizando el ámbito de potenciales donde ocurren los procesos de oxidación reducción entre los estados Sn^0 , Sn^{2+} y Sn^{4+} . En la **figura 1A** se presenta un voltamperograma cíclico de una disolución que contiene ácido oxálico 0.06 mol/L y 100 $\mu\text{g/L}$ de azul de metileno y no se observa ningún pico, la **figura 1B** corresponde al voltamperograma cíclico de una disolución que además de ácido oxálico 0.06 mol/L y 100 $\mu\text{g/L}$ azul de metileno, contiene 300 $\mu\text{g/L}$ de estaño II. Este presenta cuatro intensidades de corriente debidas al estaño. En el barrido anódico se presenta un pico pequeño a un potencial entre -0.5 y -0.6 V debido a la oxidación de Sn^0 a Sn^{2+} y un pico de mayor intensidad en el sentido catódico debido a la reducción del Sn^{2+} a Sn^0 , a los mismos potenciales, además entre -0.1 y -0.2 V aparece un pico de gran intensidad debido a la oxidación del Sn^{2+} a Sn^{4+} en el sentido anódico y un pico muy pequeño en sentido catódico debido a la reducción de Sn^{4+} a Sn^{2+} . La señal que resultó más reproducible fue la de reducción de Sn^{2+} a Sn^0 , cuyos potenciales se mantuvieron entre -0.50 y -0.52 V. Para conocer si la señal analítica es la más adecuada, se realizó una optimización de diversos parámetros con la finalidad

CUADRO I. VARIABLES OPTIMIZADAS PARA DIFERENTES TÉCNICAS DE PRECONCENTRACIÓN ADSORTIVA, UTILIZADAS EN LA DETERMINACIÓN DE ESTAÑO EN MEDIO DE ÁCIDO OXÁLICO Y AZUL DE METILENO

Técnica	DPCSV	DPASV	DPASV	OSWCSV	OSWASV	OSWASV
Potencial inicial, mV	-300	-400	-700	-300	-400	-700
Potencial final, mV	-700	0	-300	-700	0	-300
Potencial de preconcentración, mV	-350	-800	-800	-350	-800	-800
Tiempo de adsorción, s	30	120	210	30	120	210
Velocidad de barrido, mV/s	20	30	10	-----	-----	-----
Ancho de pulso ms	40	30	30	-----	-----	-----
Amplitud de pulso mV	20	100	50	20	20	20
Frecuencia Hz	-----	-----	-----	50	30	30
Potencial de escalón mV	-----	-----	-----	2	4	1

DPCSV Voltamperometría de redisolución catódica con diferencial de pulso

DPASV Voltamperometría de redisolución anódica con diferencial de pulso

OSWCSV Voltamperometría de onda cuadrada Osteryoung de redisolución catódica con diferencial de pulso

OSWASV Voltamperometría de onda cuadrada Osteryoung de redisolución anódica con diferencial de pulso

de maximizar la intensidad de la señal electroquímica. Se optimizó el potencial de electrodeposición, el tiempo de preconcentración, la velocidad de barrido, la amplitud del pulso y el ancho del pulso, para la técnica de redisolución con diferencial de pulso, además de la frecuencia y el potencial de escalón para la onda cuadrada. Como se indica en la parte experimental, el **cuadro I** se tiene los parámetros optimizados para cada técnica utilizada.

Optimización de los parámetros para la técnica voltamperométrica de redisolución con diferencial de pulso y preconcentración adsorbtiva

Se estudió la variación de la corriente de pico debido al potencial de preconcentración del sistema ácido oxálico-azul de metileno-estaño en disoluciones de 10.0 µg/L de Sn^{2+} , en un ámbito de 0.0 a -1.100 V, tanto en barridos catódicos entre -0.300 a -0.700 V como anódicos entre -0.400 y 0.0 V y entre

-0.700 a -0.300 V, por la técnica de redisolución con diferencial de pulso y preconcentración adsorbtiva. El potencial de -0.350 V resultó el mejor potencial de preconcentración al proporcionar corrientes de pico más intensas para el barrido catódico y para los barridos anódicos el potencial de preconcentración de -0.800 V. En estas mediciones la intensidad de corriente está influenciada además por el tiempo de preconcentración, donde normalmente la intensidad de la señal se incrementa al aumentar este parámetro; en la **figura 2** se observa el resultado para los tres barridos de potencial. La curva 2A representa la variación de la corriente de pico durante un barrido catódico de -0.300 a -0.700 V, donde la especie electroquímica Sn^{2+} se adsorbe en la superficie del electrodo y se reduce a Sn^0 el cual es liberado a la disolución produciendo una corriente que es máxima a un tiempo de 30 segundos y que luego disminuye; lo mismo ocurre durante el barrido anódico de -0.400

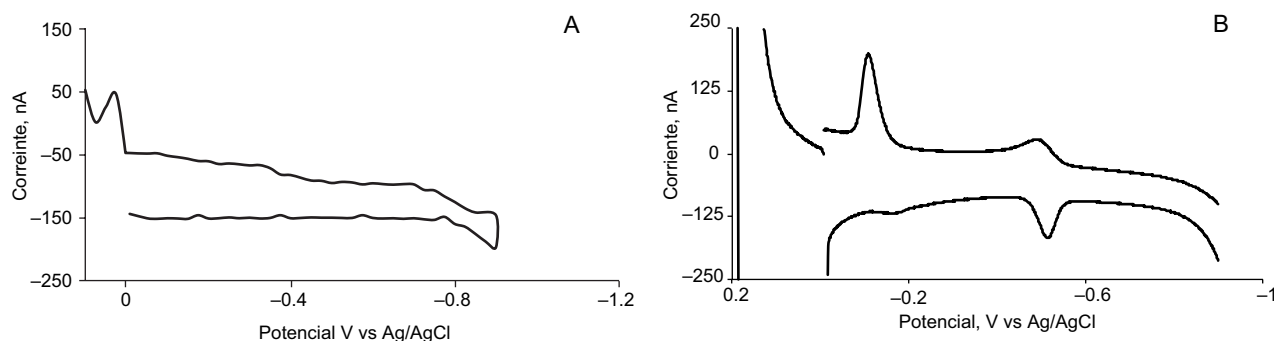


Fig. 1. Voltamperograma cíclico para el azul de metileno con ácido oxálico: A) disolución 100 µg/L de azul de metileno y 0.06 mol/L de ácido oxálico, sin estaño, $E_a = 200$ mV, $E_b = -1200$ mV, $E_i = -8$ mV, velocidad de barrido = 100 mV/s. B) para 300 µg/L de estaño (II), bajo las siguientes condiciones 100 µg/L de azul de metileno y 0.06 mol/L de ácido oxálico, $E_a = 200$ mV, $E_b = -1200$ mV, $E_i = -8$ mV, $v_b = 100$ mV/s

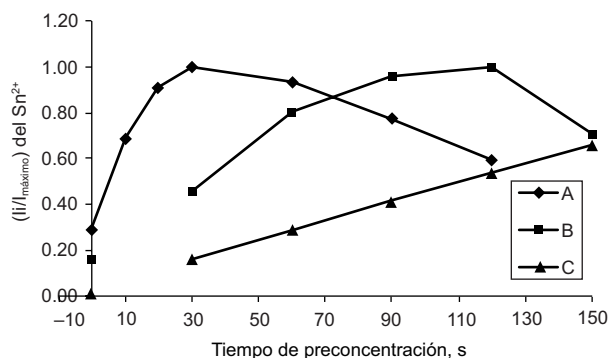


Fig. 2. Efecto del tiempo de preconcentración sobre la señal voltamperométrica del sistema ácido oxálico-azul de metileno-estaño (II), para una concentración de 10.0 $\mu\text{g/L}$ de Sn^{2+} . Se muestra el comportamiento de tres barridos para la técnica de redisolución con diferencial de pulso: A) catódico de -300 a -700 mV, B) anódico de -400 a 0 mV y C) anódico de -700 a -300 mV. Condiciones: tiempo de electrodeposición 150 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud del pulso 50 mV, ancho del pulso 50 ms

a 0.00 V, que corresponde a la curva 2B donde se da la oxidación del Sn^{2+} a Sn^{4+} con un incremento de la corriente al aumentar el tiempo de preconcentración hasta 120 segundos, y luego del cual empieza a decrecer. Una explicación para esto es que la superficie de la gota de mercurio es muy pequeña y está ocupada por especies electroquímicas de interés que son adsorbidas durante el periodo de preconcentración, al pasar el tiempo, una mayor cantidad de esas especies se adsorben en la gota, con un incremento en la corriente, hasta que llega un punto en que no se pueden adsorber más especies y la corriente de pico decrece. Es común decir que la gota se satura y por eso la corriente decae. Sin embargo, en la curva 2C que corresponde al barrido anódico de -0.700 a -0.300 V, la intensidad de corriente va aumentando de manera lineal a un mayor tiempo de preconcentración. La señal más intensa se presenta para un tiempo de preconcentración de 30 s en la curva 2A, periodo muy pequeño que favorece el tiempo de análisis si se compara con los otros dos barridos de potencial.

Para conseguir un aumento considerable en la intensidad de la señal analítica se deben evaluar los parámetros que causan un cambio en la intensidad de la corriente, debido a la variación momentánea de las especies electroquímicas presentes en la superficie del electrodo (Bard y Faulkner 2001), por este motivo se evalúa la amplitud de pulso. En la figura 3 se presenta una tendencia no lineal de la corriente, ya que esta tiende a disminuir conforme se aumenta la amplitud del pulso. Se observa además que los picos voltamperométricos se hacen más anchos, la altura del pico

disminuye y por ende la corriente. En la curva 3A el problema principal es el aumento de la línea base del voltamperograma al llegar a 70 mV, siendo posible utilizar amplitudes de pulso por debajo de este valor. Para la curva 3B se produce una distorsión de los voltamperogramas para valores de amplitud superiores a 100 mV. En el caso de la curva 3C se presenta una pérdida de reproducibilidad en mediciones sucesivas, para amplitudes mayores a 50 mV.

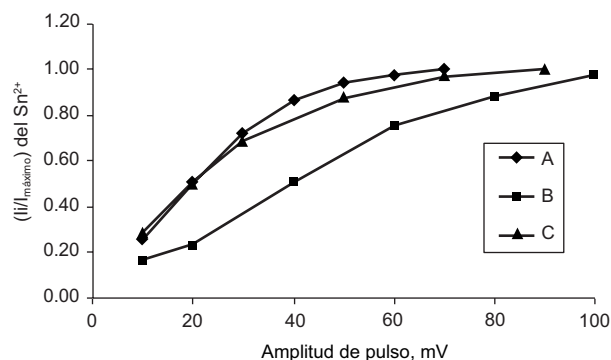


Fig. 3. Efecto de la amplitud del pulso sobre la señal voltamperométrica del sistema ácido oxálico-azul de metileno-estaño (II), utilizando la técnica de redisolución con diferencial de pulso a una concentración de 10 $\mu\text{g/L}$ de Sn^{2+} . Se muestra el comportamiento de tres barridos: A) de -300 a -700 mV, B) de -400 a 0 mV y C) de -700 a -300 mV. Condiciones: tiempo de electrodeposición 150 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud del pulso 50 mV, ancho del pulso 50 ms

El ancho de pulso representa el tiempo durante el cual se mantiene el pulso y permite la separación entre la corriente capacitiva y la corriente farádica (Bard y Faulkner 2001). El aumento en este parámetro causa la disminución en la intensidad de la señal, como se presenta en la figura 4; el valor que representa la mejor opción es el de 20 ms, sin embargo es necesario tomar en cuenta aspectos tales como la estabilidad de la señal y su reproducibilidad. En la figura 4, las curvas 4B y 4C corresponden a barridos anódicos y la línea base permanece constante, sin embargo la señal de corriente de pico no es siempre reproducible a 20 ms por lo que se prefiere utilizar el valor de 30 ms para obtener los voltamperogramas. En el caso de la curva 4A la señal no presenta los inconvenientes descritos para los otros dos barridos de potencial.

Optimización de los parámetros para la técnica voltamperométrica de onda cuadrada

Dos requisitos necesarios de una metodología adecuada para cuantificar el estaño son la rapidez del análisis y una buena sensibilidad. Según Wang (2006), al comparar la voltamperometría de onda

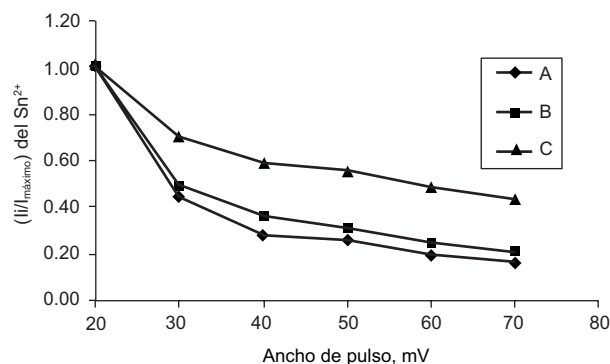


Fig. 4. Efecto del ancho de pulso sobre la señal voltamperométrica del sistema ácido oxálico-azul de metileno-estaño (II), utilizando la técnica de redisolución con diferencial de pulso para una concentración de 10 $\mu\text{g/L}$ de Sn^{2+} . Se muestra el comportamiento de tres barridos: A) de -300 a -700 mV, B) de -400 a 0 mV y C) de -700 a -300 mV. Condiciones: tiempo de electrodeposición 150 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud del pulso 50 mV, ancho del pulso 50 ms y un potencial de preconcentración de -350 mV para el barrido catódico y de -800 mV para los barridos anódicos

cuadrada con la diferencial de pulso, la diferencia se debe a la rapidez de la primera y a su alta sensibilidad, ya que la corriente neta es la suma de las corrientes en sentido anódico y catódico, mientras que en la técnica diferencial de pulso se utiliza la corriente en un solo sentido, además al utilizar la onda cuadrada para casos reversibles e irreversibles se observa que las corrientes de onda cuadrada son entre 3.3 y 4 veces mayores, por este motivo se esperaba un aumento en la sensibilidad al cambiar de técnica. Con este propósito se estudiaron las condiciones óptimas para realizar la determinación del analito utilizando la técnica voltamperométrica de onda cuadrada de Osteryoung (OSWV por sus siglas en inglés).

Se optimizaron los parámetros que influyen el proceso de redisolución como el potencial de escalón, la amplitud del pulso y la frecuencia de la onda. Además la velocidad de barrido en onda cuadrada Osteryoung es afectada por la frecuencia y por el potencial de escalón.

Se estudió el efecto de la frecuencia sobre la corriente de pico. En la **figura 5** se observa que el incremento en la señal analítica causa un aumento en la corriente de fondo, en particular para el barrido de potencial representado en la curva 5A. Sin embargo, hay diferencia entre las sensibilidades obtenidas al aplicar una frecuencia similar, lo cual brinda como valores máximos 50, 30 y 30 Hz para los barridos de las curvas de la **figura 5**: 5A de -300 a -700 mV, 5B de -400 a 0 mV y 5C de -700 a -300 mV, respectivamente.

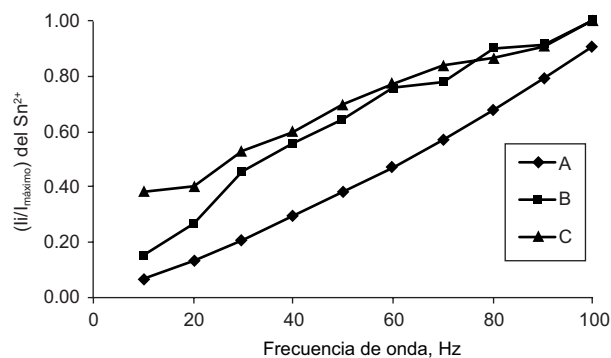


Fig. 5. Efecto de la frecuencia sobre la señal voltamperométrica del sistema ácido oxálico-azul de metileno-estaño (II), para la técnica de onda cuadrada de Osteryoung a una concentración de 10 $\mu\text{g/L}$ de Sn^{2+} . Se muestra el comportamiento de tres barridos: A) de -300 a -700 mV, B) de -400 a 0 mV y C) de -700 a -300 mV. Condiciones: tiempo de electrodeposición 15 s, amplitud del pulso 25 mV, potencial de escalón 4 mV y un potencial de preconcentración de -350 mV para el barrido catódico y de -800 mV para los barridos anódicos

La amplitud de pulso de la onda cuadrada lleva a un aumento de la señal, pero la distorsión en los voltamperogramas y el aumento de la señal de fondo impiden utilizar valores que brinden una señal más elevada. En la **figura 6** se observan todas estas distorsiones, donde el valor más adecuado se presenta cuando se utilizan amplitudes bajas.

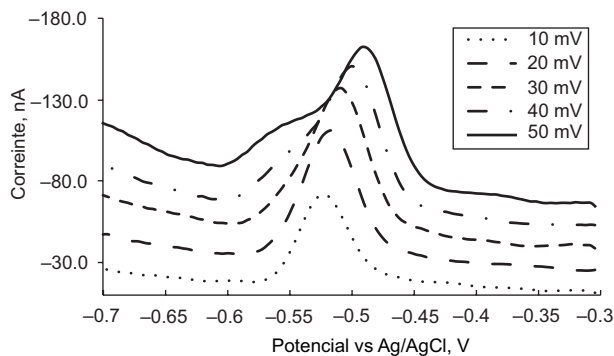


Fig. 6. Voltamperogramas para 10 $\mu\text{g/L}$ de Sn^{2+} al variar la amplitud de pulso utilizando la técnica de onda cuadrada de Osteryoung. Se muestra el comportamiento de los barridos de -300 a -700 mV. Condiciones: tiempo de electrodeposición 15 s, potencial de preconcentración -350 mV, frecuencia del pulso 15 Hz y potencial de escalón 4 mV

En el **cuadro I** se presentan los parámetros optimizados para las diferentes técnicas voltamperométricas de redisolución y preconcentración adsorptiva, con diferencial de pulso y onda cuadrada. La técnica que utiliza un barrido de potencial anódico de -700

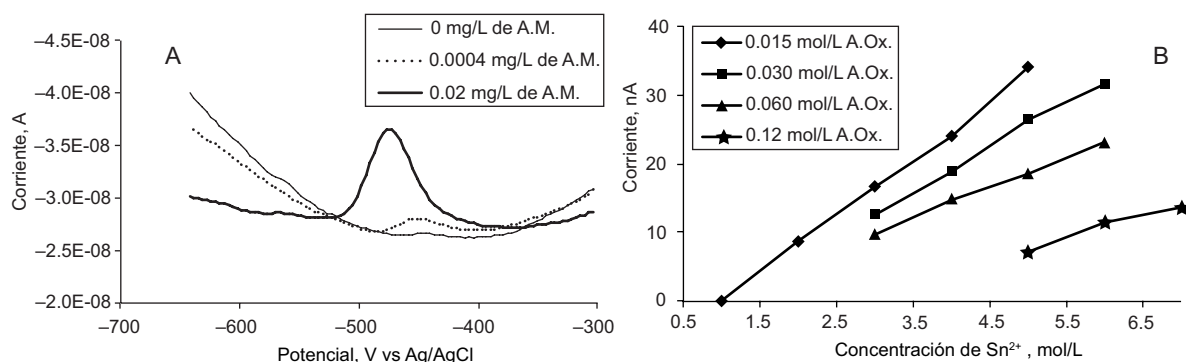


Fig. 7. Comportamiento de la señal voltamperométrica del sistema ácido oxálico-azul de metileno-estaño (II), para A) variación de la concentración de azul de metileno y B) variación de la concentración de ácido oxálico. Condiciones óptimas para la técnica de redisolución con diferencial de pulso, con barrido catódico de -300 a -700 mV, potencial de preconcentración de -350 mV, tiempo de electrodeposición 30 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud del pulso 40 mV, ancho del pulso 20 ms

hasta -300 mV, requiere de un tiempo de preconcentración de 210 s a un potencial de preconcentración de -800 mV, ese mismo potencial de preconcentración se requiere para el barrido anódico de -400 a 0 mV con un tiempo de preconcentración de 120 s. Por el contrario, el barrido catódico de -300 a -700 mV presenta un tiempo de preconcentración de 30 s a un potencial de preconcentración de -350 mV. Al considerar la rapidez de los diferentes barridos se escoge la técnica de barrido catódico, y enfocar el estudio en los parámetros que permitan evaluar si es más útil la onda cuadrada o la de diferencial de pulso.

Centrando la atención en el barrido de potencial catódico (de -300 a -700 mV), es importante considerar el efecto del pH y de los reactivos químicos utilizados para catalizar la reacción y para complejar el estaño. Por ejemplo, la señal analítica correspondiente al estaño (II) no aparece en el voltamperograma en ausencia de azul de metileno, el cual parece necesario para que se obtenga la señal cuantificable de Sn^{2+} como se muestra en la **figura 7A**, curva 1, donde se puede observar que conforme se aumenta la concentración del reactivo la señal se define mejor. En el caso del ácido oxálico es posible notar una disminución en la sensibilidad y en la capacidad de detección, al incrementar la concentración del ácido, según la **figura 7B**. Se concluye que una concentración de 0.015 mol/L de ácido oxálico como complejante y 0.02 mol/L de azul de metileno, permite cuantificar una concentración de 1 $\mu\text{g/L}$ de Sn^{2+} .

Cabe mencionar que además se realizó un estudio del efecto del pH sobre el complejo de Sn^{2+} -ácido oxálico-azul de metileno para concentraciones de estaño entre 2 y 10 $\mu\text{g/L}$, a diferentes valores de pH, a saber: 1.36, 1.70, 2.20 y 3.20. La señal de corriente

del pico de Sn^{2+} se incrementa levemente conforme aumenta el pH pero decae a partir de $\text{pH} = 3.20$ de manera que a valores de pH superiores a este no se da ninguna señal para Sn^{2+} . Generalmente se trabajó a pH entre 1.5 y 2.25 que es el ámbito de pH de la disolución que contiene ácido oxálico en medio ácido, azul de metileno y agua ultrapura. Se recomienda trabajar a pH bajo, menor a 2.25 para tener señales de Sn bien definidas y cuantificables.

En la **figura 8** se presentan tres curvas de calibración con tres patrones cada una, a diferentes valores de pH, así a pH 2.20 se obtiene una mayor pendiente que a valores de pH menores, esto no implica una variación muy significativa de sensibilidad pues las pendientes se encuentran entre 28.134 nA/($\mu\text{g/L}$) y 24.299 nA/($\mu\text{g/L}$). Es de notar que a pH mayores las señales se mantienen bajas y llegan a desaparecer

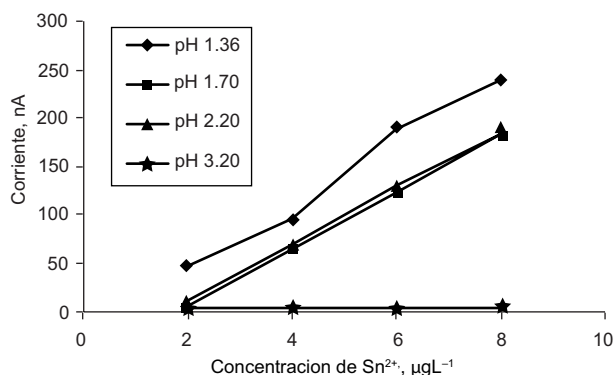


Fig. 8. Curvas de calibración para Sn^{2+} a diferentes valores de pH, utilizando la técnica de redisolución con diferencial de pulso bajo las condiciones óptimas, con barrido catódico de -300 a -700 mV, potencial de preconcentración de -350 mV, tiempo de electrodeposición 30 s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud del pulso 40 mV, ancho del pulso 20 ms

tanto para pH 3.20 como para pH superiores y en medio neutros.

Para toda metodología de cuantificación es importante determinar los parámetros estadísticos que aseguren la validez de los resultados (Taylor 1987, Meir y Zünd 2000), por este motivo se determinaron el límite de detección, el límite de cuantificación, el porcentaje de recuperación, la sensibilidad y la linealidad en el ámbito de trabajo. Para determinar los límites de detección y de cuantificación se siguió el procedimiento descrito por Taylor (1987), donde se prepararon curvas de adición estándar utilizando una concentración de estaño cercana al límite de cuantificación. La señal del blanco se midió en diez ocasiones y se cuantificó utilizando una curva de adición estándar con siete patrones. De esta manera el límite de detección representa la concentración de estaño correspondiente a $3s_b$ (s_b es la desviación estándar de la señal del blanco), y el límite de cuantificación corresponde a $10s_b$. También es posible determinar la sensibilidad que se encuentra expresada por la pendiente de la ecuación de regresión lineal. Los valores que se resumen en el **cuadro II** muestran que la voltamperometría de redisolución y preconcentración adsorbtiva con diferencial de pulso utilizando barrido catódico, presenta los menores límites de detección. Además el límite de cuantificación es inferior al límite de detección obtenido para la técnica que utiliza un pulso de onda cuadrada. Por este motivo a pesar de la mayor sensibilidad que ofrece la técnica

de pulso de onda cuadrada, se cuantifican las muestras por redisolución con diferencial de pulsos.

Como el propósito era poder determinar concentraciones de estaño en agua cercanas a $1 \mu\text{g/L}$, se evaluó la linealidad en un ámbito comprendido entre el límite de cuantificación y $20 \mu\text{g/L}$. Además se calculó el porcentaje de recuperación para concentraciones de estaño en agua a distintos niveles, dentro del ámbito lineal de trabajo, cuyos valores obtenidos están dentro de los límites esperados para mediciones a nivel de $\mu\text{g/L}$, además de una linealidad con coeficientes de correlación cercanos a 1, tal como se muestra en el **cuadro III**.

Se evaluó el efecto de la presencia de posibles sustancias interferentes sobre la intensidad de corriente del pico de estaño. Se agregó a muestras de agua enriquecida con estaño, diferentes cantidades de aniones como SO_4^{2-} , NO_3^- y Cl^- , utilizando la técnica de redisolución con diferencial de pulso. Se observa en la **figura 9A** que la intensidad de corriente disminuye conforme se incrementa la concentración de los aniones y se llega a una disminución de la corriente del pico mayor al 80 % en el caso del cloruro y del nitrato. En lo que respecta a algunos metales como Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{3+} , también se observa una ligera disminución en la señal voltamperométrica, a partir de concentraciones de $60 \mu\text{g/L}$ del metal, que no es tan importante, como se destaca en la **figura 9B**. Al aumentar la fuerza iónica por la presencia de

CUADRO II. PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LAS TÉCNICAS VOLTAMPEROMÉTRICAS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ESTAÑO EN AGUA

Tipo de pulso	Límite detección* $\mu\text{g/L}$	Límite de cuantificación* $\mu\text{g/L}$	Sensibilidad* $\text{nA}/(\mu\text{g/L})$
Diferencial de pulso	0.03	0.11	24
Onda cuadrada	0.17	0.56	71

* Los valores mostrados son el promedio de tres determinaciones individuales obtenidas en diferentes ocasiones durante la investigación en agua ultrapura enriquecida con $2 \mu\text{g/L}$ de Sn(II)

CUADRO III. PRUEBAS DE RECUPERACIÓN PARA LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS UTILIZADAS PARA LA CUANTIFICACIÓN DE ESTAÑO EN AGUA*

Tipo de pulso	Concentración de estaño $\mu\text{g/L}$	Porcentaje de recuperación %	Coefficiente de variación %	Coefficiente de correlación
Diferencial de pulso	0.50	109	7.5	0.9999
	2.00	109	4.8	0.9996
	10.02	113	6.9	0.9988
Onda cuadrada	2.00	114	5.5	0.9997
	10.02	110	5.6	0.9976

* Los valores expresados en el cuadro son el promedio de siete mediciones independientes

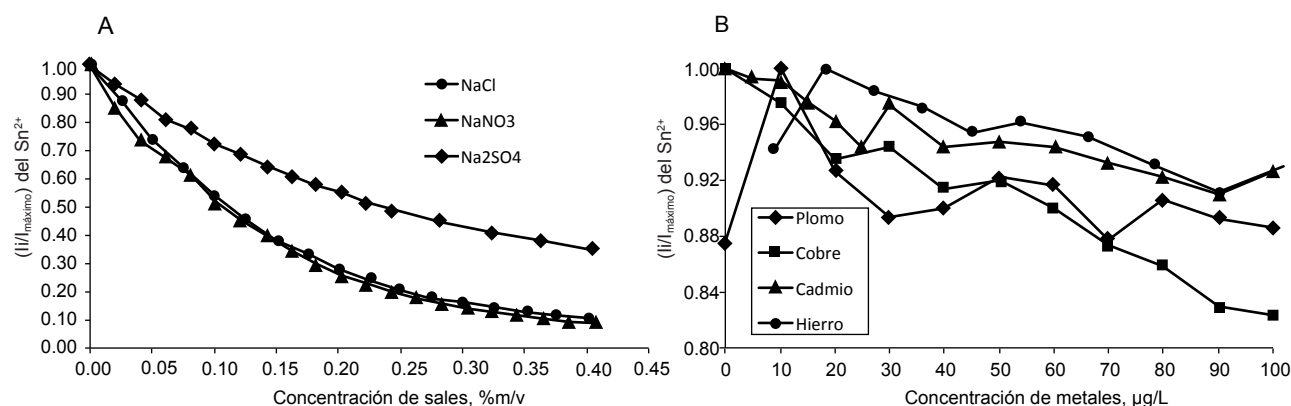


Fig. 9. Señal voltamperométrica del sistema ácido oxálico-azul de metileno-estaño (II) para una concentración de 2 µg/L de Sn²⁺ para A) presencia de aniones y B) presencia de metales, por la técnica de redisolución con diferencial de pulso con barrido catódico de -300 a -700 mV bajo condiciones óptimas: potencial de preconcentración -350 mV, tiempo de electrodeposición 30s, velocidad de barrido 20 mV/s, amplitud del pulso 40 mV, ancho del pulso 20 ms

CUADRO IV. CUANTIFICACIÓN DE ESTAÑO EN MUESTRAS REALES POR EL MÉTODO DE VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN CATÓDICA Y PRECONCENTRACIÓN ADSORTIVA CON DIFERENCIAL DE PULSO*

Muestra	Sensibilidad nA·L/µg	Concentración de estaño µg/L	Coefficiente de variación %	Coefficiente de correlación
Agua del grifo	14.1	1.4	9.7	0.9990
Agua de río	17.0	1.5	11.1	0.9993
Agua de mar (Chomes)	1.0	5.4	18.6	0.9949
Agua de mar (Puntarenas)	1.6	2.2	29.0	0.9967
Agua destilada	24.0	0.5	12.6	0.9996

*Los valores reportados son el resultado de tres mediciones de muestras independientes de cada una de las diferentes matrices

aniones o cationes, disminuye el transporte de carga y la corriente tiende a bajar.

La metodología electroquímica que utiliza la voltamperometría de redisolución catódica con diferencial de pulsos y preconcentración adsorbtiva se utilizó también para cuantificar estaño en diferentes tipos de agua como agua destilada, agua del grifo, agua de río y agua de mar. Los resultados obtenidos se muestran en el **cuadro IV**, donde es posible notar una disminución considerable en la sensibilidad, al incrementarse la concentración de sales disueltas en la matriz de la muestra, y por eso el aumento de los coeficientes de variación. En las aguas dulces las concentraciones de estaño son cercanas al valor reportado en la literatura de 1 µg/L, valor correspondiente a aguas sin presencia de contaminantes antrópicos.

CONCLUSIONES

La voltamperometría de redisolución catódica y preconcentración adsorbtiva con diferencial de pulso

en medio de ácido oxálico y azul de metileno, a valores de pH entre 1.5 y 2.2 presenta la ventaja de contar con un tiempo de preconcentración de 30 s, lo que disminuye el tiempo de análisis.

Presenta un límite de detección 0.03 µg/L y un límite de cuantificación de 0.11 µg/L, adecuados para realizar mediciones en muestras de agua, donde la concentración de estaño es cercana a 1 µg/L.

La presencia de otros metales que normalmente interfieren con la cuantificación de estaño no se muestra con la metodología seleccionada, donde Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ y Fe³⁺, disminuyen ligeramente la intensidad de la corriente de pico. La mayor dificultad se da al aumentar el contenido de aniones en la muestra, donde se produce una pérdida de sensibilidad considerable.

AGRADECIMIENTO

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad de Costa Rica por la colaboración prestada para realizar esta investigación, lo mismo

que al Centro de Investigación en Ciencias del Mar y Limnología CIMAR por el aporte de las muestras analizadas y el financiamiento de la Fundación CR-USA para la Cooperación mediante el proyecto 808-A0-506.

REFERENCIAS

- Amat E., March J.G. y Grases F. (1986). Kinetics and mechanism of the reduction of methylene blue by Sn (II) catalyzed by technetium. *J. Mol. Catal.* 35, 1-7.
- Antizar-Ladislao B. (2008). Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. *Environ. Internat.* 34, 292-308.
- Bard A.J. y Faulkner L.R. (2001). *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. 2a. Ed. Wiley, Nueva York, pp. 270-279.
- Buriel F. Lucena F. y Arribas S. (1978). *Química analítica cualitativa*. Paraninfo, Madrid.
- Cabredo S., Galbán J. y Sanz J. (1998). Simultaneous determination of arsenic, antimony, selenium and tin by gas phase molecular absorption spectrometry after two step hydride generation and preconcentration in a cold trap system. *Talanta* 46, 631-638.
- Cheek A. O. (2006). Subtle sabotage: endocrine disruption in wild populations. *Rev. Biol. Trop.* 54, 1-19.
- Dopp E., Hartmann L.M., Florea A.M., Rettenmeier A.W. y Himer A.V. (2004). Environmental distribution, analysis and toxicology of organometal(loid) compounds. *Crit. Rev. Toxicol.* 34, 301-333.
- Ellis D.V. y Pattisina L.A. (1990). Widespread neogastropod imposex: A biological indicator of global TBT contamination? *Mar. Pollut. Bull.* 21, 248-253.
- Foale S. (1993). An evaluation of the potential of gastropod imposex as a bioindicator of tributyltin pollution in Port Phillip Bay, Victoria. *Mar. Pollut. Bull.* 26, 546-552.
- Galbács G., Szorcsik A., Galbács Z., Buzás N. y Haraszti T. (2000). Slurry nebulization ICP-AES spectrometry method for the determination of tin in organotin(IV) complexes. *Talanta* 52, 1061-1067.
- Gao Z. y Siong K.S. (1996). Adsorptive stripping differential pulse voltammetric determination of trace amounts of tin in biological samples. *Anal. Science.* 12, 267-271.
- González-Toledo E., Compañón R., Granados M.M. y Dolores Prat M. (2003). Detection techniques in speciation analysis of organotin compounds by liquid chromatography. *Trends in Anal. Chem.* 22, 26-33.
- Grases F. y March J.G. (1985). Determination of technetium by reduction of methylene blue with tin (II). *Anal. Chem.* 57, 1419-1422.
- Gravel P., Johanning K., McLachlan J., Vargas J.A. y Oberdörster E. (2006). Imposex in the intertidal snails *Thais brevidentata* (Gastropoda: Muricidae) from the Pacific coast of Costa Rica. *Rev. Biol. Trop.* 54, 21-26.
- Hai L., Takahashi S., Saeki K., Nakatani N., Tanabe S., Miyazaki N. y Fujise Y. (1999). High percentage of butyltin residues in total tin in the livers of cetaceans from Japanese coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1781-1786.
- Landis W.G. y Yu M.H. (1999). *Introduction to environmental toxicology. Impacts of chemicals upon ecological systems*. 2a. Ed. Lewis Publishers, Boca Raton, pp.153-187.
- Landmeyer J.E., Tanner T.L y Watt B.E. (2004). Biotransformation of tributyltin to tin in freshwater river-bed sediments contaminated by an organotin release. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4106-4112.
- Lexa J. y Stulik K. (1982). Simultaneous determination of arsenic, antimony and tin by fast-scan differential pulse polarography and its application to alloy. *Talanta* 29, 1089-1095.
- Locatelli C. y Torsi G. (1998). Simultaneous voltammetric determination of toxic metals in sediments. *Talanta* 46, 623-629.
- Macías-Carranza V.A., Macías-Zamora J.A. y Villaescusa-Celaya J.V. (1997). Compuestos organoestaños en agua y sedimentos marinos del Puerto de Ensenada, Baja California, México. *Cienc. Mar.* 23, 377-394.
- Meir P.C. y Zünd R.E. (2000). *Statistical methods in analytical chemistry*, 2a. Ed., Wiley, Nueva York, pp. 140-145.
- Michel P. y Averty B. (1999). Distribution and fate of tributyltin in surface and deep waters of the northwestern Mediterranean. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2524-2528.
- Oberdörster E. y Cheek, A.O. (2000). Gender benders at the beach endocrine disruption in marine and estuarine organism. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 23-36.
- Qiong L., Guanghan L., Heng W. y Xiaogang W. (1999). Determination of trace tin in foods by single-sweep polarography. *Food Chem.* 64, 129-132.
- Qunfang Z., Guibin J., Zhongyang L., Lina L., Chungang Y. y Yonguing W. (2004). Survey of butyltin compounds in 12 types of foods collected in China. *Food Aditi. Contam.* 21, 1162-1167.
- Rajeshwar K. e Ibáñez J.G. (1997). *Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement*. Elsevier Science and Technology Books. San Diego, California, pp. 8-30.
- Saavedra M.M. y Ellis D.V. (1990). Widespread neogastropod imposex in the Northeast Pacific: Implications for TBT contamination surveys. *Pollut. Bull.* 21, 244-247.
- Suzuki T., Yamamoto I., Yamada H., Kaniwa N., Kondo K. y Murayama M. (1998). Accumulation, metabolism,

- and depuration of organotin compounds in the marine mussels *Mytilus graynus* and *Mytilus edulis* under natural conditions. J. Agric. Food Chem. 46, 304-313.
- Taylor J.K. (1987). *Quality assurance of chemical measurements*. 2a Ed. Lewis, Boca Ratón, pp. 79-82.
- Tester M. y Ellis D. (1995). TBT controls and the recovery of whelks from imposex. Mar. Pollut. Bull. 30, 90-91.
- Wang J. *Analytical Electrochemistry*, 3a. Ed. Wiley, Nueva Jersey, 2006.
- Yu Z.H., Jing M., Wang G., Qiu H.M., Huang Y.L., Xiao R. and Wang X.R. (2008) Speciation analysis of organotin compounds in shellfish by hyphenated technique of high performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, Chinese J. Anal. Chem. 36, 1035-1039.