

# Comparación de metodologías voltamperométricas adsorptivas para la determinación de aluminio en agua potable

Miriam Barquero Quirós<sup>1</sup>

## Palabras clave

Voltamperometría adsorptiva, validación, alizarina, optimización, cupferrón, trazas.

## Resumen

La determinación cuantitativa de aluminio en diversas técnicas a nivel de  $\mu\text{g/L}$  está sujeta a contaminación e interferencias. El aluminio por técnicas voltamperométricas directas es difícil de reducir debido a su alto potencial. Para superar este problema, se forman complejos solubles de aluminio, que se adsorben en un electrodo de Hg. Luego se reducen siendo la corriente de pico proporcional a la concentración.

Se estudiaron dos diferentes complejos de aluminio con alizarina y con cupferrón; en ambos casos se optimizaron las condiciones experimentales de formación de los complejos tales como pH óptimo, concentración de reactivo acomplejante,

las condiciones experimentales de medición fueron optimizadas: potencial de acumulación, tiempo de acumulación, frecuencia, amplitud de pulso, tiempo de equilibrio, se determinaron los parámetros de desempeño de ambas determinaciones: veracidad, ámbito lineal, límite de detección, y límite de cuantificación para la técnica de voltamperometría de onda cuadrada (SWV).

El complejo de aluminio-alizarina no es electroactivo, y la alternativa es medir la alizarina residual después de la formación del complejo con aluminio, cuya cinética es muy lenta y debe calentarse 5 minutos a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Se procedió al estudio de las condiciones experimentales, siendo el pH de 9,25 determinante. Es necesario que el *buffer* sea de alta capacidad reguladora para obtener la formación del derivado. El límite de detección obtenido a partir de la desviación estándar de 7 blancos fue  $3\text{ }\mu\text{g/L}$ , y el coeficiente de variación de los blancos 8 por ciento, la recuperación

1 Centro de Electroquímica y Energía Química y Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, Ciudad Universitaria Rodrigo Facio. Apartado 2060, correo electrónico: [mbarquero@calzada.equi.ucr.ac.cr](mailto:mbarquero@calzada.equi.ucr.ac.cr)

promedio para 16 µg/L con n=7, fue de 97 por ciento. Las curvas de calibración se realizaron en un ámbito de 8 a 64 µg/L. La aplicación del método a muestras de agua es posible mediante la previa evaporación de estas.

Se desarrolló y se validó una metodología apta para cuantificar aluminio en aguas basada en la reacción de Al con cupferrón (sal de amonio de la N- nitroso fenil hidroxil amina) con las siguientes figuras de mérito: límite de detección 2 µg/L, límite de cuantificación 7 µg/L, ámbito lineal 60 µg/L, veracidad para 20 µg/L con n=4 98 por ciento, veracidad 4 µg/L n=4,150 por ciento. Ambas metodologías son adecuadas para la determinación de aluminio, siendo la determinación con alizarina menos susceptible a la contaminación y los reactivos más estables. La determinación con cupferrón se realiza a niveles de concentración menores y las regresiones son más precisas.

## Objetivos

- *Optimizar y validar de un método adecuado para cuantificar Al con cupferrón en agua potable.*
- *Optimizar y validar de un método adecuado para cuantificar Al con alizarina en agua potable*
- *Comparar las dos metodologías voltamperométricas adsorptivas por medio de sus parámetros de desempeño, para determinar la más adecuada para la cuantificación de aluminio en aguas potables a nivel de µg/L.*

## Introducción

El aluminio es muy difícil de cuantificar en bajas concentraciones y las técnicas más empleadas son: la absorción atómica con llama o con horno de grafito<sup>4</sup> y las voltamperometrías. A ellas se asocian diversos problemas: en voltamperometría

directa el alto potencial de reducción irreversible (-1,75 V vs. SCE), por lo que la solución es generar complejos de Al, que se adsorban sobre gota de Hg o sobre grafito para disminuir este potencial. La formación de estos depende del pH, pero no todos son sensibles para determinar bajas concentraciones de Al. En la absorción atómica con horno de grafito existe la necesidad de preconcentrar o utilizar modificadores de matriz. La contaminación con Al externo es común a ambas técnicas y se debe limpiar con sumo cuidado la cristalería empleada en los análisis por ambas técnicas.

Se emplea como floculante en aguas potables, es necesario eliminarlo del agua empleada con fines terapéuticos, la legislación internacional establece el contenido de Al ≤ 10 µg/L de acuerdo con AAMI y la European Pharmacopoeia.<sup>1</sup>

Existen diversas fuentes de contaminación con aluminio a las personas como: el aluminio del agua potable utilizada para preparar disoluciones parenterales, antiácidos o geles de aluminio, enlazantes de fosfatos empleados en pacientes de hemodiálisis, vertidos accidentales de aluminio a aguas municipales, aluminio de utensilios o envolturas en contacto con alimentos.

Los equipos que suministran agua de calidad apropiada para fines terapéuticos, como los de ósmosis inversa son caros y la producción de agua es poca. Dada la baja concentración permitida en estos usos, son necesarios métodos muy sensibles para verificar el contenido de Al en agua.

El aluminio no se consideró tóxico por años, pero su papel en la hemodiálisis está abundantemente documentado desde 1976.<sup>2</sup> Algunos accidentes de contaminación han llamado la atención hacia el desarrollo de métodos para determinar aluminio en agua potable.<sup>3</sup> Los métodos adsorptivos permiten alcanzar los bajos niveles de concentración necesarios para las determinaciones en agua potable,

por la formación de complejos solubles de aluminio con moléculas orgánicas del tipo de las antraquinonas como la alizarina.<sup>4</sup> La adsorción de la alizarina a un electrodo de gota de mercurio permite su determinación cuantitativa, ya que la disminución de la corriente de la alizarina es proporcional a la concentración de aluminio. Se ha empleado también la absorción electrotérmica para la determinación de aluminio en bajas concentraciones.<sup>4, 5</sup>

La determinación directa del aluminio es difícil por su posición electroquímica, por lo tanto, es preferible la formación de complejos de aluminio electroactivos en el ámbito de trabajo de un electrodo de Hg. Las técnicas voltamperométricas adsorptivas, más recientes, han permitido obtener límites de detección más bajos aplicables a muestras medio ambientales con bajas concentraciones.<sup>6</sup> También se ha estudiado la especiación del aluminio en aguas naturales, generando complejos con violeta de solocromo.<sup>7</sup> Se aplicó el método polarográfico a la determinación indirecta de aluminio con alizarina.<sup>8</sup> Otras técnicas voltamperométricas más sensibles utilizan la formación y adsorción de complejos de aluminio, sobre electrodos de mercurio de gota suspendida.<sup>9</sup> También se utilizan electrodos de grafito.<sup>10</sup> La formación de los complejos de aluminio en ambos casos es dependiente de ámbitos estrechos de pH. En esta investigación se optimizaron las condiciones experimentales y de medida para la formación del complejo de aluminio con alizarina y se relacionó la disminución de la corriente del pico electroactivo de la alizarina con la concentración de aluminio adicionada, se realizó un estudio similar para el complejo de aluminio con cupferrón.

La comparación de los dos métodos desarrollados que emplean complejos de aluminio, se puede realizar a través de sus figuras de mérito, pero para determinarlas es necesario realizar un estudio previo que permita optimizar las condiciones de

formación de los complejos y establecer las condiciones experimentales de medición que permitan maximizar la señal de corriente.

## Optimización y validación de los métodos voltamperométricos de aluminio

### Parte experimental del complejo aluminio alizarina

Se utilizó un polarógrafo E&G PARC modelo 384 B, acoplado a un *graficador* Houston y a un sistema de tres electrodos E&G modelo 303 A, uno de plata/cloruro de plata como referencia y uno de platino como auxiliar, el electrodo de trabajo fue de gota suspendida de Hg.

Toda la cristalería utilizada se colocó en baño de HNO<sub>3</sub> al 20% v/v y se enjuagó con abundante agua de un sistema Milli Q.

Los reactivos usados para preparar los *buffers* fueron NH<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub>Cl de calidad Suprapur de la casa Merck. Se usó un *buffer* 0,28 mol/L en NH<sub>3</sub> y 0,05 mol/L en NH<sub>4</sub>Cl, el pH del *buffer* empleado se ajustó con ayuda de un pHmetro a 9,25 con HCl destilado sobre cuarzo. La alizarina utilizada fue de calidad reactivo de la casa Sigma y se disolvió en etanol calidad HPLC y NH<sub>3</sub> de calidad Suprapur al 1 por ciento. Se utilizó un tritrisol de 1 000 mg de la casa Merck para preparar la disolución patrón de aluminio.

La metodología que se propuso para cuantificar aluminio comprendía la previa formación del complejo con alizarina, la adsorción sobre el electrodo de gota de mercurio de la alizarina residual y la desorción y medida de la corriente producida por la reducción de la alizarina que no se “acomplejó” con aluminio.

Se realizó una optimización de las condiciones experimentales de medición, se determinaron los límites de detección y cuantificación del método, el coeficiente

de variación. Se realizó un estudio de recuperación y se determinó el pH óptimo para la formación del complejo aluminio-alizarina. La optimización de los parámetros experimentales se realizó, adicionando 20  $\mu\text{L}$  de una disolución de alizarina 0,2 mol/L, 1 mL de *buffer* de pH 9,25, con una concentración final de 20  $\mu\text{g/L}$  de aluminio. Se calentó a  $80 \pm 2$  °C por 5 minutos y se aforó en balones de 25,00 mL. Posteriormente, se hicieron variar los parámetros de medición para determinar los valores a los cuales la corriente de la alizarina residual era mayor.

Se procedió a recrystalizar la alizarina en MeOH/acetona/ agua, y MeOH/agua, pero el sólido obtenido no generó ningún complejo con el aluminio, debido a que según se reporta, recrystaliza como hidrato, por lo que se utilizó el sólido sin recrystalizar, y se preparó una disolución madre de alizarina 0,2 mol/L, de la que se diluyeron 20  $\mu\text{L}$  a 25,00 mL, en todos los casos.

Para generar el complejo, se colocaron en balones de 25,00 mL, blancos que contenían 1,00 mL de *buffer* de pH 9,25, 20  $\mu\text{L}$  de alizarina 0,2 mol/L y 20  $\mu\text{g/L}$  de aluminio; para las curvas de calibración se adicionó aluminio en concentraciones de 8-64  $\mu\text{g/L}$ , se calentó por 5 minutos en un baño a 80 °C. Se midió la corriente por la técnica de SWV.

Las medidas se realizaron restando a la señal de la disolución blanco de alizarina y *buffer*, la señal correspondiente después de adicionar una cantidad exactamente conocida de una disolución patrón de aluminio, por este procedimiento se realizaron las curvas de calibración y las recuperaciones.

### Parte experimental del complejo aluminio cupferrón

Se utilizó un polarógrafo PARC modelo 384 B acoplado a un sistema de tres electrodos 303 A: gota suspendido, plata/cloruro de plata como referencia y un electrodo de platino como indicador.

El *software* empleado fue desarrollado específicamente para controlar el equipo utilizado.<sup>11</sup>

La cristalería empleada se colocó por una semana en  $\text{HNO}_3$  20 por ciento v/v, luego se refluyó con  $\text{HNO}_3/\text{HCL}$  1:3, se enjuagó con abundante agua de un sistema Milli Q, conectado a un destilador y un desionizador. Se utilizó un *buffer* constituido por con HOAc 2 mol/L ajustado a pH 7,0 con NaOH, ambos reactivos de calidad Suprapur, del que se adicionó 1,00 mL en la celda polarográfica. El cupferrón 0,060 mol/L de calidad para análisis se preparó diariamente, empleando agua Milli Q desoxigenada por 10 minutos con nitrógeno, y se adicionó  $\text{NH}_3$  de calidad Suprapur al 2 por ciento, con este procedimiento se logró estabilizar la forma y el potencial del pico. Se adicionaron 40  $\mu\text{L}$  de la disolución de cupferrón en la celda, se desoxigenó y se midió por SWV.

### Resultados y discusión del complejo aluminio alizarina

Se procedió a seleccionar entre la técnica voltamperométrica de diferencial de pulso y onda cuadrada, en el modo adsorptivo, y se encontró que la onda cuadrada era 100 veces más sensible que la técnica de diferencial de pulso.

Se procedió a determinar el pH apropiado para la reacción, generando el complejo de aluminio-alizarina a 4 valores de pH, adicionando a la alizarina diferentes *buffers* y además 20  $\mu\text{g/L}$  de aluminio y se encontró que un pH entre 9,25-9,50, era el adecuado para la reacción. A este pH se producía una diferencia notable entre la señal de la alizarina libre y acomplejada con el aluminio; ya que la alizarina al acomplejar el aluminio disminuye su señal al mismo potencial, debido a que el complejo de aluminio-alizarina no es electroactivo. Se seleccionó el pH de 9,25 donde la disminución de la señal era mayor y la forma del pico era

definida. Se procedió luego a preparar una serie de disoluciones reguladoras de diferentes concentraciones, con las que se prepararon y se midieron diferentes curvas de calibración, en razón de lo cual se encontró que las disoluciones reguladoras muy diluidas, aun a pH de 9,25, no generaban el complejo. Debido a que los balones se lavan en baños ácidos, se debe usar un *buffer* muy concentrado que al diluir a 25 mL fuera 0,28 mol/L en NH<sub>3</sub> y 0,05 mol/L en NH<sub>4</sub>Cl, para regular el pH. Se encontró

que a un pH inferior a 9, la reacción de complejación no ocurre, en contraste con lo reportado en trabajos previos donde se dice que el aluminio-alizarina, se complejan en un ámbito de pH 7,5-10,5.<sup>7</sup> La señal fue estable hasta dos días después de la formación del derivado, las disoluciones se almacenaron en oscuro antes y después del proceso de medida. Los resultados de las determinaciones de pH realizadas se muestran en la Cuadro N.º 1, donde la disminución más significativa es 9,25.

<b>Cuadro N.º 1</b> <b>Selección del pH de formación del complejo aluminio-alizarina</b>				
pH	Corriente alizarina (nA)	Potencial (V)	Corriente de alizarina + 20 µg/L de Al (nA)	Potencial (V)
6,48	24124	0,704	13380	0,592
8,05	7560	0,724	15870	0,708
9,25	2150	0,788	1410	0,796
10,88	825	0,732	4320	0,556

Se procedió luego a determinar las condiciones experimentales bajo las cuales la señal obtenida en SWV (onda cuadrada) era mayor. Se identificó el potencial al cual la alizarina en un *buffer* de pH 9,25 disminuye su señal de forma proporcional

con la concentración de aluminio, siendo esta cercana a 0,8 V. Se optimizaron luego los parámetros instrumentales en forma secuencial para la SWV cuyos valores se muestran en Cuadro N.º 2, y su optimización se muestra en las figuras N.º 1 a 5.

<b>Cuadro N.º 2</b> <b>Condiciones experimentales optimizadas para SWV</b>	
Potencial de acumulación	0,500 V
Tiempo de acumulación	60 s
Tiempo de equilibrio	10 s
Frecuencia y velocidad de barrido	400 mV/s
Altura de pulso	0,040 V
Tiempo de desoxigenación	200 s
Tiempo de purga entre réplicas	20 s

Con estas condiciones, se procedió a realizar un estimado preliminar del límite de detección calculado como tres veces la desviación estándar en

concentración del blanco. Se calcularon también el límite de cuantificación, la veracidad, el coeficiente de variación y la linealidad.<sup>12</sup>

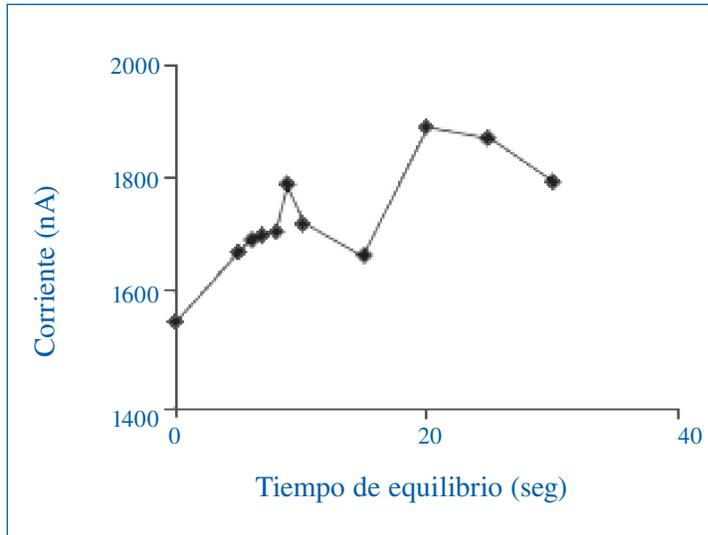


Figura N.º 1. Variación de la corriente de alizarina con el tiempo de equilibrio.

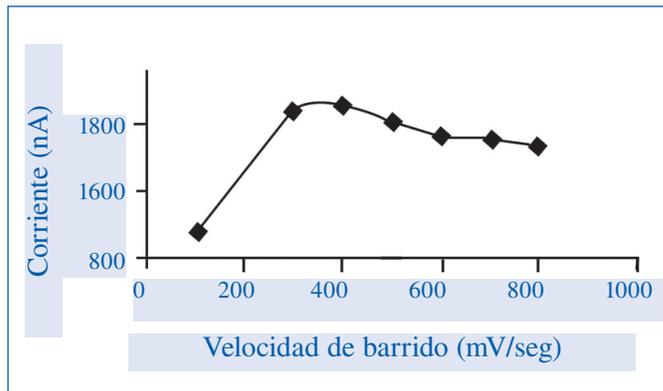


Figura N.º 2. Variación de la corriente de alizarina con la velocidad de barrido.

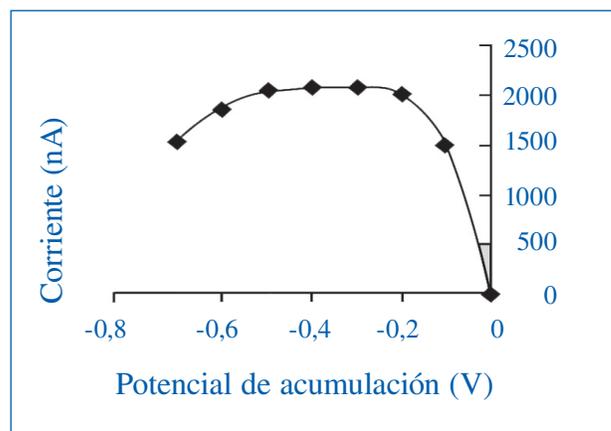


Figura N.º 3. Variación de la corriente de alizarina con el potencial de acumulación.

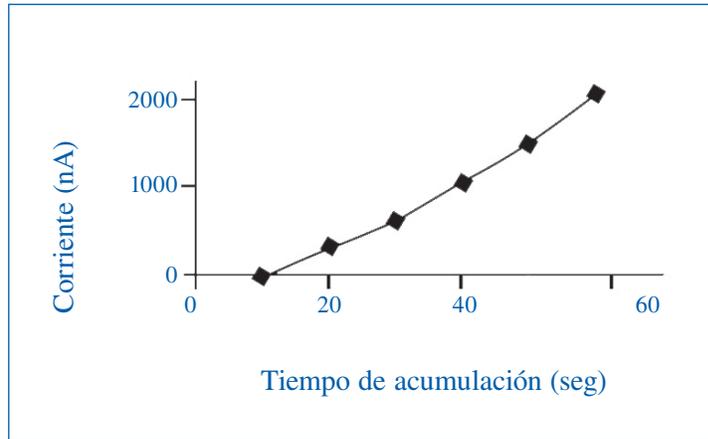


Figura N.º 4. Variación de la corriente de alizarina con el tiempo de acumulación.

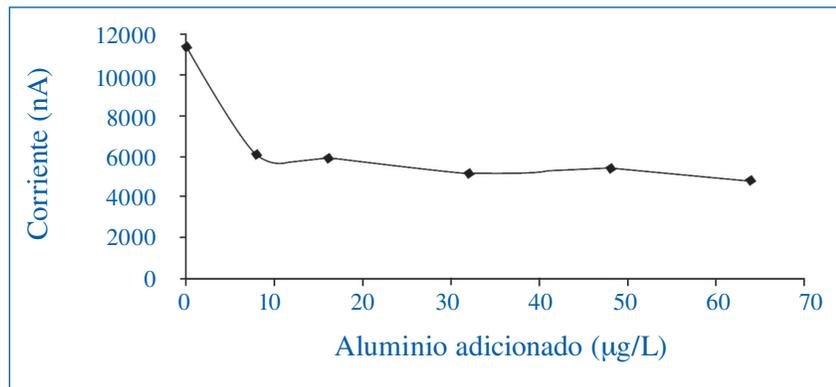


Figura N.º 5. Disminución de la corriente de alizarina al adicionar aluminio.

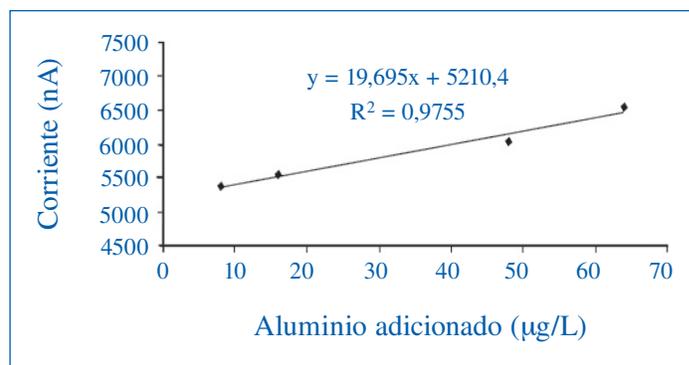


Figura N.º 6. Linealidad de la disminución de la señal del blanco de alizarina con la concentración de aluminio.

## Resultados y discusión del complejo aluminio cupferrón

En la Cuadro N.º 3 se muestran los valores de los parámetros experimentales optimizados.

<b>Cuadro N.º 3</b> <b>Valores optimizados para la determinación de aluminio</b>	
Potencial de acumulación	-0,4 V
Amplitud de pulso	20 mV
Tiempo de acumulación	60 s
Frecuencia	25 Hz
Tiempo de equilibrio	20 s
Concentración de cupferrón	$2 \times 10^{-4}$ mol/L
pH	7,00

<b>Cuadro N.º 4</b> <b>Valores optimizados para la determinación de aluminio</b>	
Técnica	SWV
Potencial inicial	-0,4 V (Ag/AgCl)
Potencial final	-1,4 V (Ag/AgCl)
Potencial de acondicionamiento	0 V (Ag/AgCl)
Amplitud de pulso	0,020 V
Tiempo de desoxigenación inicial	200 s
Tiempo de desoxigenación entre réplicas	20 s
Tiempo de preconcentración	60 s
Tiempo de acondicionamiento	0 s
Tiempo de equilibrio	20 s
Incremento de barrido	2mV
Frecuencia	25 Hz
Ciclos	1

En la Cuadro N.º 4 se muestran las condiciones optimizadas instrumentales de medición y en las Figuras N.º 9 a 13 la variación de la corriente con los parámetros optimizados.

### Determinación del pH adecuado de formación del complejo aluminio cupferrón

La determinación del pH adecuado se realizó antes de optimizar los parámetros

experimentales. Se prepararon una serie de disoluciones reguladoras de diferente pH y se observó donde la forma de la señal era un pico adecuado para cuantificar; algunos voltamperogramas con diferentes pH se muestran a continuación. Se

observó un desplazamiento del potencial del pico hacia potenciales positivos al disminuir el valor de pH. Se seleccionó el pH de 7,0 porque la señal era definida al potencial de -1,3 voltios, como se muestra en la Figura N.º 7.

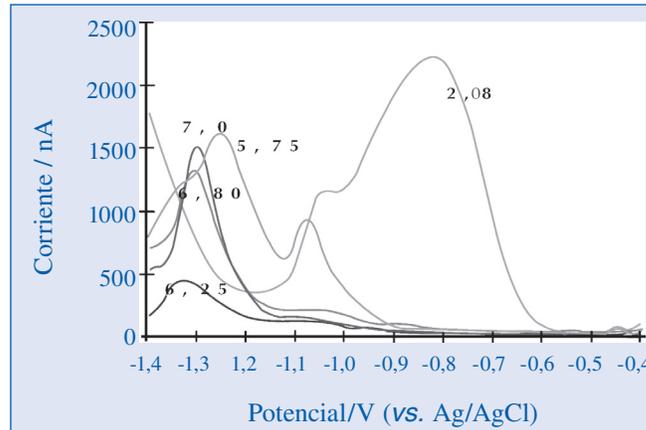


Figura N.º 7. Determinación del pH de formación del complejo aluminio cupferrón.

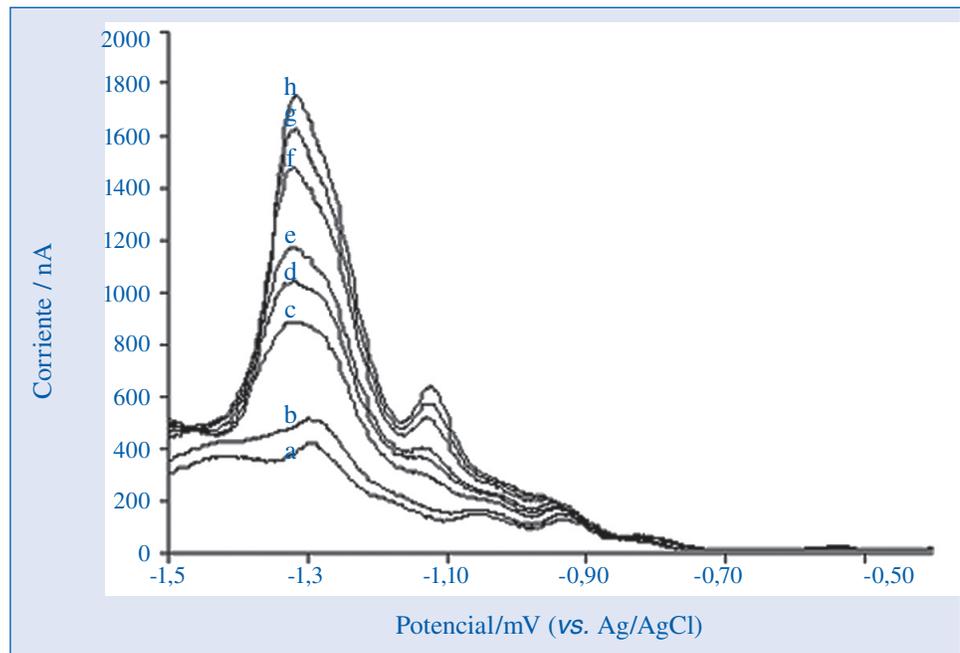


Figura N.º 8. Variación de la corriente al adicionar aluminio en la celda; a) 2 µg/L., b) 4 µg/L., c) 8 µg/L., d) 10 µg/L., e) 12 µg/L., f) 16 µg/L., g) 18 µg/L., h) 20 µg/L.

El incremento de corriente al adicionar aluminio al potencial de

formación del complejo se observa en la Figura N.º 8.

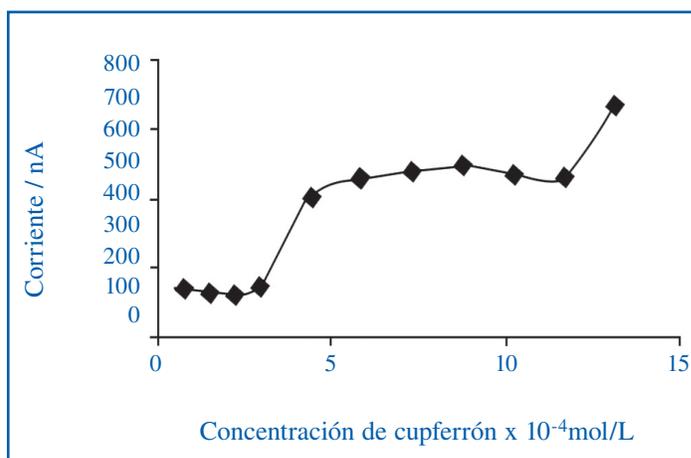


Figura N.º 9. Variación de la corriente con la concentración de cupferrón para 20 µg/L de aluminio adicionados en celda.

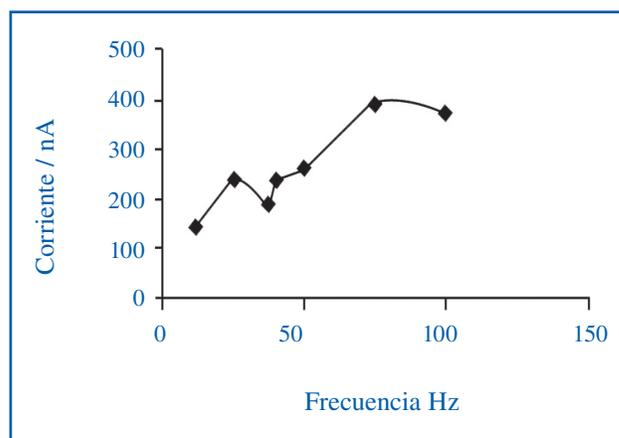


Figura N.º 10. Variación de la corriente con la frecuencia para 20 µg/L de aluminio adicionados en celda.

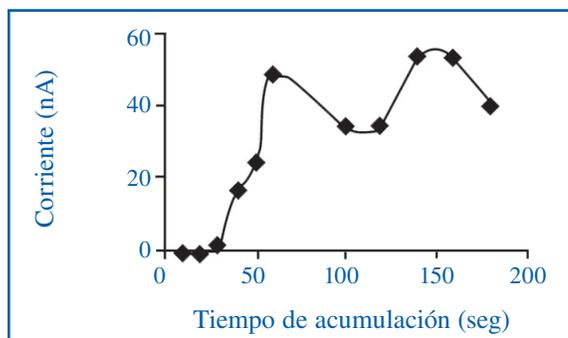


Figura N.º 11. Variación de la corriente con el tiempo de acumulación para 2 µg/L de aluminio adicionados en celda.

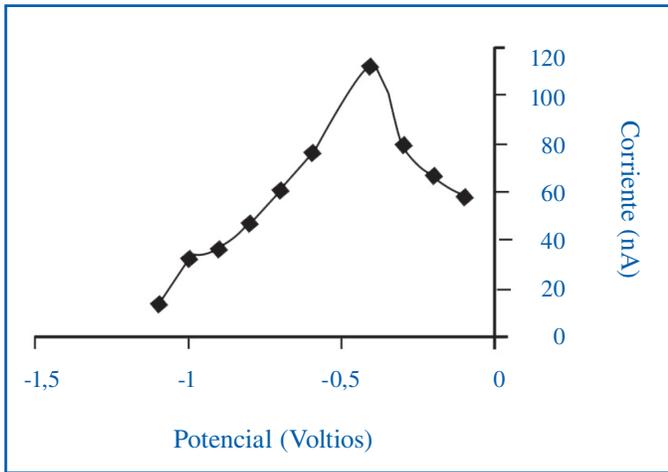


Figura N.º 12. Variación de la corriente con el potencial de acumulación para 2µg/L de aluminio adicionados en celda.

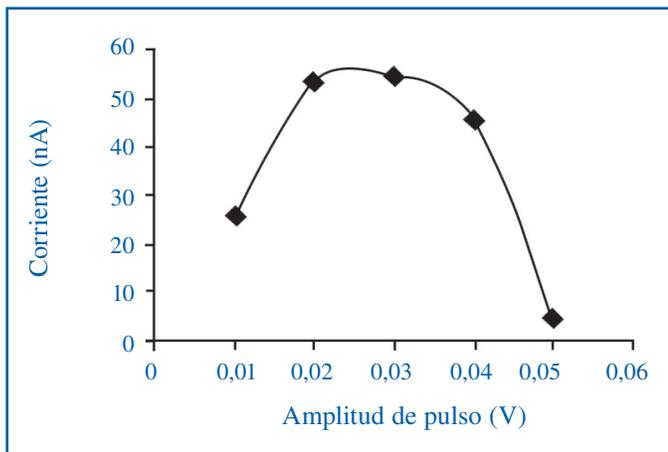


Figura N.º 13. Variación de la corriente con la amplitud de pulso para 2 µg/L de aluminio adicionados en celda.

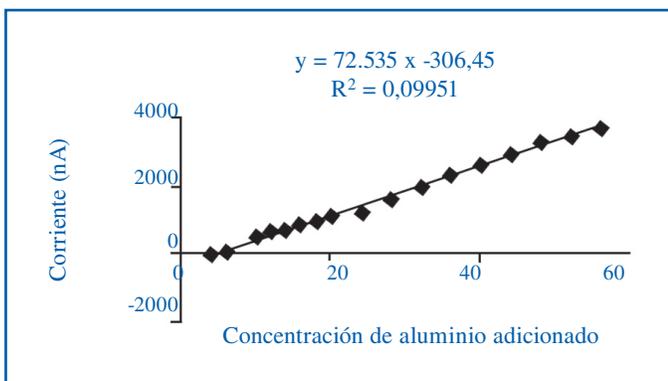


Figura N.º 14. Comprobación de la linealidad para el complejo aluminio-cupferrón.

## Validación del método desarrollado

El método desarrollado se validó a través de la determinación de sus límites de detección y cuantificación, ámbito lineal, comprobación de la veracidad del método.

En la Figura N.º 14 se determinó la linealidad de las curvas de calibración hasta 60 µg/L de aluminio adicionados en la celda. Se determinaron los límites de detección y cuantificación a partir de la desviación estándar de las curvas de calibración.<sup>13</sup>

## Determinación de la veracidad del método

Se mineralizaron con HNO<sub>3</sub> disoluciones acuosas por cuadruplicado, a las cuales se le adicionaron 0,4 y 20 µg/L de aluminio, se sometieron a digestión y se analizaron por el método desarrollado, se restó el promedio de los blancos al promedio de muestras, la recuperación obtenida para 4 µg/L fue 150 por ciento, la recuperación obtenida para 20 µg/L fue 98,2 por ciento. Debido al valor alto de las disoluciones de baja concentración, fue necesario utilizar un procedimiento de limpieza de cristalería, reflujando con HCl/HNO<sub>3</sub> destilados sobre cuarzo en la proporción 3/1.

## Estudio de adicionar Fe<sup>3+</sup> como interferencia

Se construyó una curva de calibración adicionando a un blanco de reactivos diversas concentraciones de aluminio hasta 36 µg/L, se le agregó Fe<sup>3+</sup> y se observó el efecto sobre la señal de aluminio; se observó que la gota tendía a saturarse cerca de 60 µg/L de Fe<sup>3+</sup>, como se muestra en Figura N.º 15.

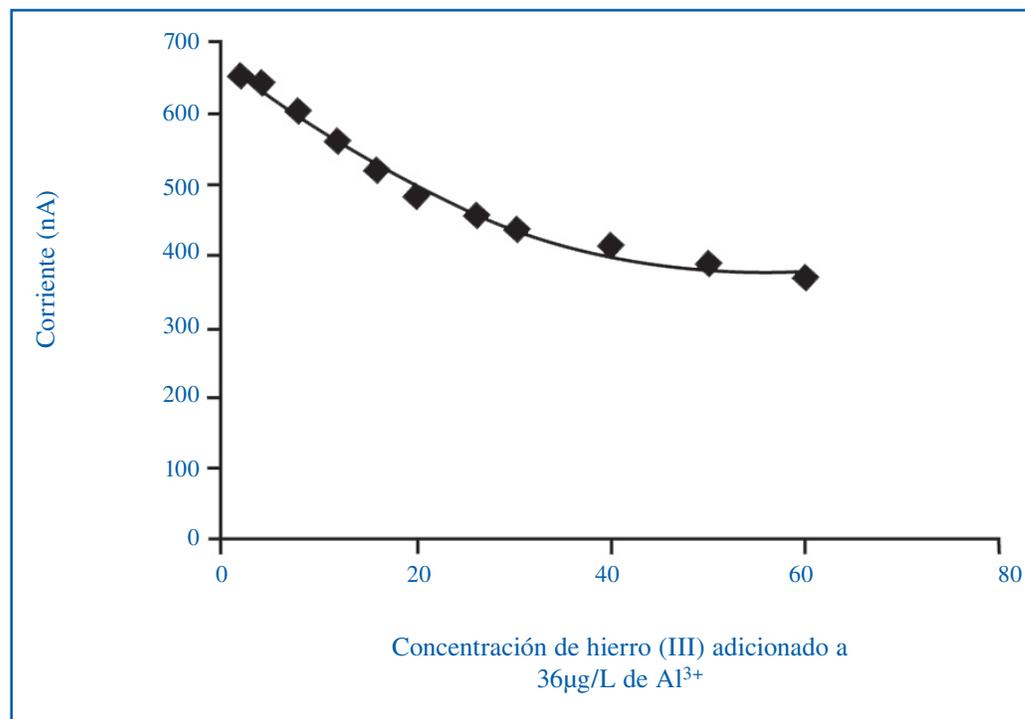


Figura N.º 15. Efecto de la interferencia del  $\text{Fe}^{3+}$  sobre la señal de  $36 \mu\text{g/L}$  de  $\text{Al}^{3+}$  complejoado con cupferrón.

### Estudio de adicionar $\text{Cr}^{3+}$ como interferencia

Se construyó una curva de calibración, adicionando a un blanco de reactivos diversas concentraciones de aluminio hasta  $36 \mu\text{g/L}$ , se le agregó  $\text{Cr}^{3+}$ , y se observó el efecto sobre la señal; se advirtió que la gota tendía a saturarse cerca de  $5 \mu\text{g/L}$  de  $\text{Cr}^{3+}$ . Esto parece indicar que el

cromo es una interferencia electroactiva más importante que el hierro, como se ve en la Figura N.º 16. El *software* empleado en la optimización y validación del complejo de cupferrón fue desarrollado de acuerdo con la referencia.<sup>13</sup>

Los parámetros de desempeño de ambos métodos estudiados se muestran en la Cuadro N.º 5.

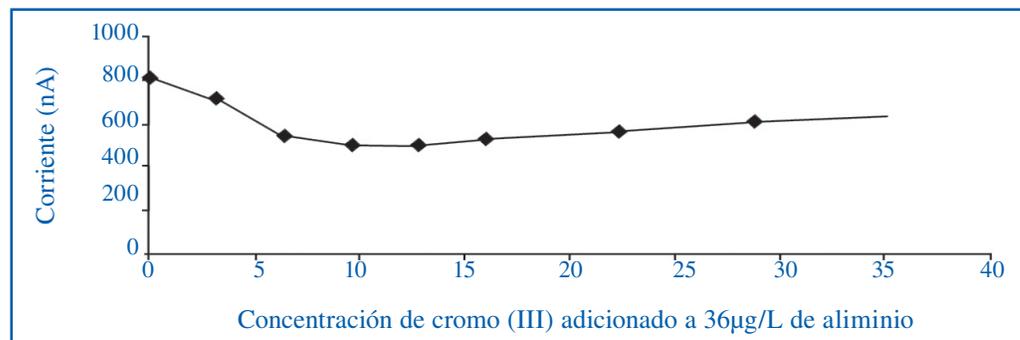


Figura N.º 16. Efecto de la interferencia del  $\text{Cr}^{3+}$  sobre la señal de  $36 \mu\text{g/L}$  de  $\text{Al}^{3+}$  complejoado con cupferrón.

**Cuadro N.º 5**  
**Comparación de los parámetros de desempeño de los métodos**

	Complejo Al alizarina	Complejo Al cupferrón
Límite de detección	3 µg/L	2µg/L
Límite de cuantificación	10 µg/L	7µg/L
Ambito lineal	8-70 µg/L	4-60 µg/L
Veracidad (20 µg/L n=4)	97% (16 µg/L n=7)	98%
Veracidad (4 µg/L n=4)		150%
Coefficiente de variación en muestras	17%	17%

### Conclusiones

Los métodos desarrollados permiten la determinación de bajas concentraciones de aluminio en agua. La contaminación externa para el complejo de alizarina se minimiza debido a que es necesario para formar el complejo calentar a 80 °C.

Los parámetros de desempeño de ambos métodos son adecuados para determinar µg/L de aluminio en agua potable. Sin embargo, el método con cupferrón es más preciso y más sensible, se realizó un estudio de interferencias y se determina cuáles son las concentraciones de Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, y cómo afectan la señal del complejo, por lo que está mejor caracterizado para la determinación de aluminio en µg/L.

Con alizarina es más estable el complejo, con cupferrón es menos estable el complejo, por lo que se debe preparar diariamente el cupferrón empleado. El método con cupferrón trabaja a menores concentraciones, pero es afectado por la contaminación externa y por interferencias de Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, las curvas de calibración tienen mejores coeficientes de correlación, siendo más lineales las del complejo aluminio cupferrón. En el método con alizarina el medir por diferencia disminuye la precisión de las curvas.

Los métodos voltamperométricos son alternativos al horno de grafito y tienen bajos límites de detección; además, se emplean como métodos de comparación.

### Agradecimientos

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación, a la Escuela de Química y al Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), de la Universidad de Costa Rica, por el apoyo prestado a estos proyectos.

### Referencias bibliográficas

1. Association for Advancement of Medical Inst. Arlington. VA American National Standard, 1995, 257-277.
2. Alfrey A.C. *Advances in Clinical Chemistry*. Vol 3. Academic Press. Inc. USA. 1983. 69-91.
3. Altman P., Cunningham J, Dhanesha U.; Ballard M.; Thompson J.; Marsh F. "Disturbance of cerebral function in people exposed to drinking water contaminated with aluminium sulfate: retrospective study of the Camelford incident". *British Medical Journal* 319 (7213) 1999, 807- 811.
4. Abu Zuhri A. Z.; Voelter W. "Applications of adsorptive stripping voltammetry for the trace analysis of metals, pharmaceuticals

- and biomoleculas”. *Fresenius J Anal Chem.* 360 1998, 1-9.
5. Romero A; Tahán J; Moronta A. “Two alternative mineralization procedures to permit subsequent polarographic determination of total soluble aluminium in haemodialysis water”. *Analytica Chimica Acta*, (257), 1992, 147-154.
  6. Wang J.; Lu J; Setiadji R. Adsorptive Stripping Measurements of trace aluminium in the presence of cupferron. *Talanta* (40) 3, 1993, 351-354.
  7. Wang X.; Lei J.; Bi S., Gan N.; Wei Z. Determination of the especiation of aluminium (III) in natural waters by adsorption stripping voltametry and complexation with Al<sup>III</sup>-Solochrome Violet RS. *Analytica Chimica Acta*, (449), 2001, 35-44.
  8. Kapel M.; Selby W. D. Polarographic determination of aluminium with alizarina. *Talanta* (16) 1969, 915-920.
  9. Stryjewska, Rubel S. J. Adsorptive stripping voltammetry for the determination of trace amounts of aluminium with calmagite. *Electroanalysis*, 1991, 3 (9) 995-998.
  10. Cai Q.; Khoo S.B. Determination of trace aluminium by differential pulse adsorptive –stripping voltametry of aluminium (III)–quinolin-8-ol complex. *Analytica Chimica Acta*, (276), 1993, 99-108.
  11. León R. Carlos. Desarrollo y Optimización de Metodologías Electroanalíticas para la Determinación de Pt, Ro, Pd. Aplicación a Muestras Mediambientales. Tesis de Doctorado, 2002. Universidad de Extremadura, España.
  12. J.K.Taylor. Quality Assurance of Chemical Measurements. Lewis Publisher Inc. USA.1988, 159-163.
  13. Miller J.C.; J.N. Miller. Estadística y Quimiometría para Química Analítica 4<sup>ta</sup> edición. Prentice Hall, 1999, 119-127.