

## DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA DE CONTAMINANTES METÁLICOS PARA EL CONTROL DE CALIDAD DE ÁCIDO FOSFÓRICO GRADO TÉCNICO EMPLEADO EN LA PRODUCCIÓN DE FOSFATOS GRADO ALIMENTARIO

E. Octavio REYES-SALAS<sup>1</sup>, José A. MANZANILLA-CANO<sup>2\*</sup>, Norma Elisa GAZCÓN-ORTA<sup>3</sup>,  
A. Margarita REYES-SALAS<sup>4</sup> y Marco Polo GUERRERO-PALACIOS<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Depto. de Química Analítica, Laboratorio 114. DEPg, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México, D.F.

<sup>2</sup> Facultad de Química, Laboratorio de Electroquímica Analítica, Universidad Autónoma de Yucatán, Calle 41 No. 421, entre 26 y 28, Colonia Industrial, C.P. 97150, Mérida Yucatán, México

<sup>3</sup> Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Dr. Manuel Nava 6, Zona Universitaria, C.P. 78210, San Luis Potosí, S.L.P.

<sup>4</sup> Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, México, D.F.

\*Autor responsable; josemanzanillacano@gmail.com

(Recibido agosto 2013, aceptado enero 2014)

Palabras clave: ácido fosfórico, fosfatos, estudio electroquímico, polarografía diferencial de impulsos, control de calidad, aditivos alimenticios

### RESUMEN

Los fosfatos son los aditivos con más versatilidad en la industria de los alimentos, entre otras aplicaciones se utilizan como conservadores, amortiguadores de pH, antioxidantes, emulsionantes, acidulantes, dispersantes, etc. Los fosfatos se obtienen a partir de ácido fosfórico y éste a su vez, se obtiene en grandes cantidades a partir de un mineral conocido como fluorapatita; por la naturaleza del mineral que da origen al ácido fosfórico, es importante el análisis de diferentes especies metálicas que puedan resultar tóxicas para el ser humano. El plomo, el cadmio y el arsénico son especies metálicas presentes en la fluorapatita; de la misma forma pueden estar presentes oligoelementos como el cobre, el zinc y el hierro que si se consumen en exceso a los requerimientos diarios, pueden resultar perjudiciales a la salud. En este trabajo se analizaron cuatro muestras de ácido fosfórico grado técnico (utilizados para la elaboración de fosfatos grado alimenticio) mediante la técnica polarográfica diferencial de impulsos en medio  $\text{HNO}_3/\text{KNO}_3$  0.1 mol  $\text{L}^{-1}$  con un sistema de tres electrodos. Los límites de detección encontrados para  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$  (como  $(\text{UO}_2)^{2-}$ ) y  $\text{Zn}^{\text{II}}$  se ubicaron por debajo de los límites requeridos por las normas y reglamentos nacionales e internacionales para aditivos alimentarios. Se identificaron y cuantificaron  $\text{Cd}^{\text{II}}$  y  $\text{Zn}^{\text{II}}$  en todas las muestras analizadas,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en dos de las muestras y  $\text{As}^{\text{III}}$  y  $\text{U}^{\text{VI}}$  por separado en una sola muestra cada uno.

Key words: phosphoric acid, phosphates, electrochemical study, differential pulse polarography, quality control, food additives

## ABSTRACT

Phosphates are more versatile additives in food industry, among other applications are used as preservatives, pH buffers, antioxidants, emulsifiers, acidifying agents, dispersants, etc. The phosphates are derived from phosphoric acid and this in turn is obtained in large quantities from a mineral known as fluorapatite; by the nature of the ore which gives rise to the phosphoric acid is important the analysis of various metal species that may be toxic to humans. Lead, cadmium and arsenic are present in the fluorapatite; in the same way may be present trace elements such as copper, zinc and iron if consumed in excess daily requirements can be harmful to health. In this paper we analyzed four samples of technical grade phosphoric acid (used for the manufacture of food grade phosphates) by differential pulse polarographic technique, employing  $\text{HNO}_3/\text{KNO}_3$  0.1 mol L<sup>-1</sup> with a three-electrode system. The detection limits found for As<sup>III</sup>, Pb<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>, and U<sup>VI</sup> (as  $(\text{UO}_2)^{2-}$ ) were below the limits required by the international food additives rules and regulations. We identified and quantified Cd<sup>II</sup> and Zn<sup>II</sup> in all samples analyzed, Cu<sup>II</sup> in two of the samples and As<sup>III</sup> and U<sup>VI</sup> in one sample each one.

## INTRODUCCIÓN

La base para la elaboración de fosfatos grado alimenticio es el ácido fosfórico, el cual se obtiene al hacer reaccionar ácido sulfúrico con minerales que contienen fósforo, este producto es directamente utilizable como fertilizante; si se desean fosfatos grado alimentario, se tratan los fosfatos grado técnico en medio alcalino (Yassine *et al.* 2003, Zhong *et al.* 2006).

Los fosfatos están aprobados por la Administración para Alimentos y Drogas (Food and Drug Administration, FDA) y son utilizados a diario de manera segura como aditivos en muchas comidas y bebidas, entre los que se incluyen: quesos, pasteles, galletas, panes, galletas de agua, alimentos en polvo, carnes curadas, cereales en hojuelas, patatas deshidratadas, mantequillas, chocolates y bebidas gaseosas. Sólo una pequeña fracción de los fosfatos ingeridos proviene de los aditivos, la mayoría proviene de las carnes y de los productos lácteos. La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO/WHO) ha establecido los niveles de consumo de fósforo entre 30 y 70 mg/Kg de peso corporal (Branen 2002).

De todas las substancias que se usan como aditivos en alimentos, los fosfatos son los más versátiles ya que cumplen con un gran número de funciones (Nollet 1996): acidulante, coagulante, emulsionante, antioxidante, suplemento nutricional, sales de panificación, amortiguador, dispersante, antiaglomerante, conservador, interacción con proteínas y secuestrador de metales.

Existen diferentes calidades de fosfatos en el mercado según su pureza; son más caros los fosfa-

tos que contienen menos contaminantes metálicos. Estos contaminantes pueden causar diferentes problemas de salud en el ser humano, en función de las concentraciones en las que se encuentren, por lo que es de suma importancia su identificación y cuantificación; en particular en los fosfatos que se emplean como aditivos alimentarios, resulta indispensable la identificación, cuantificación y eliminación de los principales contaminantes metálicos que suelen contener, tanto tóxicos (As, Cd, Pb, U) como los considerados oligoelementos (Fe, Cu, Zn), para que su contenido sea el adecuado según las normas (Ammerman *et al.* 1977).

Los límites permitidos de metales pesados en aditivos alimentarios están establecidos en el reglamento general de salud de bienes y servicios que fue publicado el 9 de agosto de 1999 por el Diario Oficial de la Federación siendo de 3 ppm para arsénico, 10 ppm en plomo y 40 ppm para los demás metales pesados (SSA 1999). La FAO (Smith 1992), que es el organismo regulador internacional, ha establecido en el "Codex alimentarius" límites específicos para este aditivo, en no más de 10 ppm para metales pesados y no más de 3 ppm para arsénico (Chuachuad y Tyson 2005).

La Unión Europea (2008) ha dictado normas de pureza para los diferentes tipos de fosfatos, las cuales estipulan los límites de metales pesados en aditivos alimentarios: As no deberá ser mayor de 3 mg/Kg, Pb no más de 5 mg/Kg y metales pesados no más de 10 mg/Kg.

Se han reportado diferentes métodos de análisis para la determinación de metales pesados en fosfatos para uso alimentario o cosmético pero algunos, espectroscópicos o cromatográficos, resul-

tan demasiado costosos y otros como los métodos titrimétricos clásicos no tienen los límites de detección requeridos para el análisis de las especies metálicas en alimentos (Jordan 1968, AOAC 1990, Lima et al 1999, Chunhua 2002, Biktashev et al 2005). La polarografía ofrece diferentes ventajas para el análisis de alimentos, ya que tiene límites de detección reportados en la literatura de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, permite la identificación simultánea de los diferentes contaminantes, es de bajo costo respecto a las técnicas que tienen un límite de detección adecuado y las muestras pueden no requerir de preparación previa (Harris 2001).

Hasta el momento no se ha reportado un método de cuantificación simultánea de As<sup>III</sup>, Cd<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Pb<sup>II</sup>, U<sup>VI</sup> y Zn<sup>II</sup> en alimentos.

Los cationes metálicos de interés tienen propiedades de óxido-reducción que han sido ampliamente estudiadas; sin embargo, no existe mención de que se utilicen técnicas electroquímicas oficiales para su determinación.

En este trabajo se desarrolló un método polarográfico para la identificación y cuantificación simultánea con un mínimo de manipulación de las muestras; el cual puede ser utilizado para el control de calidad de ácido fosfórico empleado en la producción de fosfatos grado alimentario.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizaron determinaciones en cuatro muestras de ácido fosfórico grado técnico de las especies: As<sup>III</sup>, Cd<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Pb<sup>II</sup>, U<sup>VI</sup> y Zn<sup>II</sup>; dichas determinaciones se realizaron mediante la técnica de polarografía diferencial de impulsos (PDI), utilizando un sistema de tres electrodos: Ag/AgCl (KCl saturado), platino y mercurio.

Todas las pruebas se realizaron empleando 10 mL de HNO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup> como electrolito soporte. Después de desplazar con nitrógeno de alta pureza el oxígeno disuelto en la disolución (durante 300 segundos a una presión de 0.5 bar) se mantuvo el nitrógeno en la superficie para evitar la redisolución del oxígeno.

En el **cuadro I** se resumen los parámetros experimentales empleados para la determinación polarográfica.

Se realizaron evaluaciones cualitativas con PDI, mediante la adición de estándares con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de cuantificación: el electrolito soporte a utilizar, el dominio de electroactividad y los potenciales de óxido-reducción

**CUADRO I. PARÁMETROS DE CELDA Y DE LA SEÑAL UTILIZADOS EN LA DETERMINACIÓN POLAROGRÁFICA**

Marca y modelo del equipo:	Analizador polarográfico POL 150 acoplado con stand polarográfico MDE 150 marca Radiometer.
Técnica:	Polarografía diferencial de impulsos (PDI)
Electrodo de trabajo:	Electrodo de gotas de mercurio
Electrodo de referencia:	Ag/AgCl, KCl saturado
Electrodo auxiliar	Pt
Número de gotas:	3
Tiempo de crecimiento de gota:	0.3 s
Tiempo inicial de burbujeo con N <sub>2</sub> para desplazar el oxígeno:	300 s
Velocidad de agitación:	400 rpm
Amplitud:	5 mV
Duración del impulso:	40 ms
Amplitud del impulso:	25 mV
Potencial inicial:	-1250 mV
Potencial final:	480 mV
Intervalo mínimo de corriente:	1 nA
Intervalo máximo de corriente:	100 µA

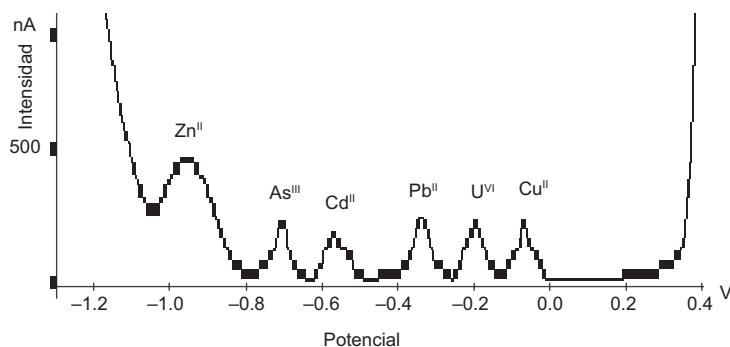
para cada catión. Luego, se obtuvieron las curvas de calibración de los diferentes cationes de interés y se determinaron el límite de detección y el de cuantificación a partir de los datos obtenidos.

Para obtener las curvas de calibración se agregaron alícuotas de una disolución patrón de 10 µg mL<sup>-1</sup> de cada catión a 10 mL de electrolito soporte. Las alícuotas fluctuaron entre 0 y 180 µL para tener concentraciones finales en la celda polarográfica de  $1.99 \times 10^{-2}$  µg mL<sup>-1</sup> a  $1.8 \times 10^{-1}$  µg mL<sup>-1</sup>.

Posteriormente se identificaron los cationes de interés en 4 diferentes muestras de ácido fosfórico grado técnico, las cuales se nombraron de acuerdo a su apariencia física, como: "Verde A", "Verde B", "Negro A" y "Negro B". Para ello se utilizaron los valores de los potenciales de pico obtenidos con los patrones; una vez identificados se calcularon las concentraciones de los cationes presentes por el método de adiciones patrón.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se describe cómo se obtuvieron las curvas de calibración de cada catión estudiado en el medio experimental seleccionado (HNO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup> con un dominio de electroactividad de -1250 a 480 mV vs Ag/AgCl (KCl saturado) y pos-



**Fig. 1.** Polarograma diferencial de impulsos para la determinación simultánea de los cationes estudiados  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$  y  $\text{Zn}^{\text{II}}$  en 10 mL de  $\text{HNO}_3/\text{KNO}_3$  0.1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Electrodo de referencia:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (KCl saturado)

**CUADRO II. LINEALIDAD DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN (INTENSIDAD CONTRA CORRIENTE) OBTENIDAS POR PDI**

Catión (Ep, mV)	$R^2$	c: concentración ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ) i: intensidad de corriente (nA)	c: concentración (mol $\text{L}^{-1}$ ) i: Corriente (nA)
$\text{As}^{\text{III}}$ (-675)	0.995	i = $86.462c - 0.240$	i = $6 \times 10^6 c - 0.240$
$\text{Cd}^{\text{II}}$ (-570)	0.999	i = $66.443c + 0.054$	i = $7 \times 10^7 c + 0.054$
$\text{Cu}^{\text{II}}$ (-95)	0.996	i = $24.659c + 0.286$	i = $2 \times 10^6 c + 0.286$
$\text{Pb}^{\text{II}}$ (-360)	1	i = $42.639c - 0.019$	i = $9 \times 10^6 c - 0.019$
$\text{U}^{\text{VI}}$ (-200)	0.990	i = $20.487c - 0.711$	i = $1 \times 10^6 c - 0.711$
$\text{Zn}^{\text{II}}$ (-965)	0.999	i = $90.304c + 0.315$	i = $6 \times 10^6 c + 0.315$

Ep: potencial de pico en mV vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (KCl saturado)

teriormente la cuantificación de los metales pesados en las diferentes muestras de ácido fosfórico grado técnico.

### Curvas de calibración

Se añadieron los patrones de  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$  y  $\text{Zn}^{\text{II}}$  a 10 mL de electrolito soporte para identificar los diferentes potenciales de pico simultáneamente, como se muestra en la **figura 1** y en el **cuadro II**. Los potenciales se encuentran lo suficientemente diferenciados como para considerar el estudio simultáneo ya que las señales tienen una separación de por lo menos 105 mV (diferencia entre el  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y el  $\text{U}^{\text{VI}}$ ); en esta técnica, la mínima diferencia requerida es de 90 mV/n donde “n” es el número de electrones intercambiados.

Una vez localizados los potenciales de pico de cada catión, se procedió a realizar sus curvas de calibración y se obtuvieron las ecuaciones de la linealidad de las gráficas de concentración contra intensidad de corriente, mostradas en el **cuadro II**. Se observa que hay una excelente correlación de linealidad, pues para cada curva es mayor a 0.990; el intervalo de confianza es muy pequeño, lo que indica

que existe poca incertidumbre en los datos obtenidos y refleja un correcto manejo experimental.

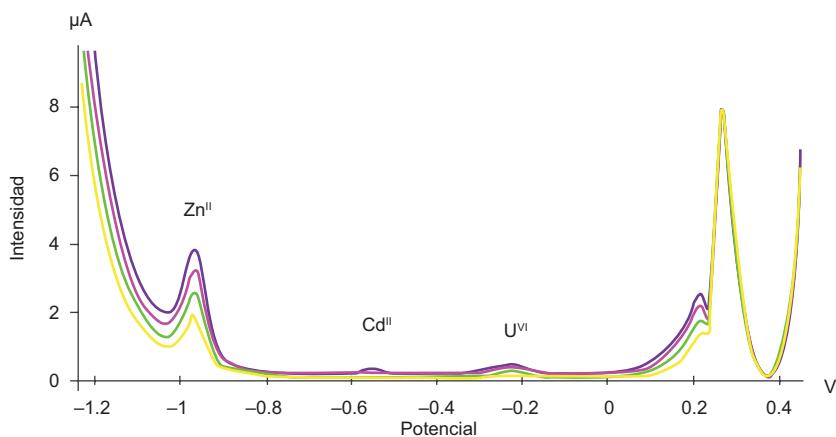
Los límites de detección para las intensidades de corriente ( $i_{\text{LDD}}$ ), los límites de detección para las concentraciones (LDD) y los límites de cuantificación (LDC) se incluyen en el **cuadro III**.

**CUADRO III. LÍMITES DE DETECCIÓN Y DE CUANTIFICACIÓN DE LOS METALES ESTUDIADOS**

Patrón añadido	$i_{\text{LDD}}$ (nA)	LDD (mol $\text{L}^{-1}$ )	LDC (mol $\text{L}^{-1}$ )
$\text{As}^{\text{III}}$	0.807	$1.744 \times 10^{-7}$	$5.814 \times 10^{-7}$
$\text{Cd}^{\text{II}}$	0.749	$9.941 \times 10^{-9}$	$3.314 \times 10^{-8}$
$\text{Cu}^{\text{II}}$	8.645	$4.180 \times 10^{-6}$	$1.390 \times 10^{-5}$
$\text{Pb}^{\text{II}}$	0.272	$3.240 \times 10^{-8}$	$1.078 \times 10^{-7}$
$\text{U}^{\text{VI}}$	2.375	$1.660 \times 10^{-6}$	$5.548 \times 10^{-6}$
$\text{Zn}^{\text{II}}$	2.671	$3.927 \times 10^{-7}$	$1.309 \times 10^{-6}$

Las fórmulas empleadas (Miller y Miller, 1993) para calcular los límites de detección y cuantificación se muestran a continuación:

$$S_{i/c} = \{ \sum (i_{\text{exp}} - i_{\text{calc}})^2 / n - 2 \}^{1/2}$$



**Fig. 2.** Polarograma diferencial de impulsos: adiciones de 200, 100, 100 y 100  $\mu\text{L}$  (Volumen total 500  $\mu\text{L}$ ) de ácido fosfórico “Verde A” a 10 mL de medio  $\text{HNO}_3/\text{KNO}_3$  0.1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Electrodo de referencia:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (KCl saturado)

$$S_m = S_{i/c} / \{ \sum (c_{\text{exp}} - c_{\text{prom}})^2 \}^{1/2}$$

$$S_b = S_{i/c} / \{ \sum c_{\text{exp}}^2 / n \sum (c_{\text{exp}} - c_{\text{prom}})^2 \}^{1/2}$$

$$i_{\text{LDD}} = b + 3S_{i/c}$$

$$\text{LDD} = 3S_{i/c} / m$$

$$\text{LDC} = 10S_{i/c} / m$$

$S_{i/c}$ : Desviación estándar de la recta.

$S_m$ : Desviación estándar de la pendiente.

$S_b$ : Desviación estándar.

$i_{\text{LDD}}$ : Límite de detección de las corrientes.

$\text{LDD}$ : Límite de detección de las concentraciones.

$\text{LDC}$ : Límite de cuantificación

$m$ : Pendiente de la ecuación de linealidad.

$b$ : Ordenada de la ecuación de linealidad.

El límite de cuantificación está por encima del intervalo de confianza y los límites de detección se encuentran por debajo de los límites permitidos en aditivos alimentarios (en un orden 10 veces menor). Así pues, el trabajo estadístico con las disoluciones patrón indica que la técnica y la metodología propuesta son correctas y pueden emplearse en la determinación de los contaminantes metálicos considerados.

### Aplicación a muestras reales

Posterior a la identificación de los potenciales de óxido-reducción con el uso de patrones de las especies de interés, se identificaron y cuantificaron las especies de metales pesados en disolución en las muestras reales. La cuantificación de los cationes identificados se realizó con el método de adiciones patrón. Es importante aclarar que la pendiente obtenida por el método de adiciones patrón es diferente a la pendiente calculada con la curva de calibración tradicional, esto debido al efecto de matriz, es decir a la muestra de ácido fosfórico presente en el método de adiciones patrón y ausente en el de la curva de calibración.

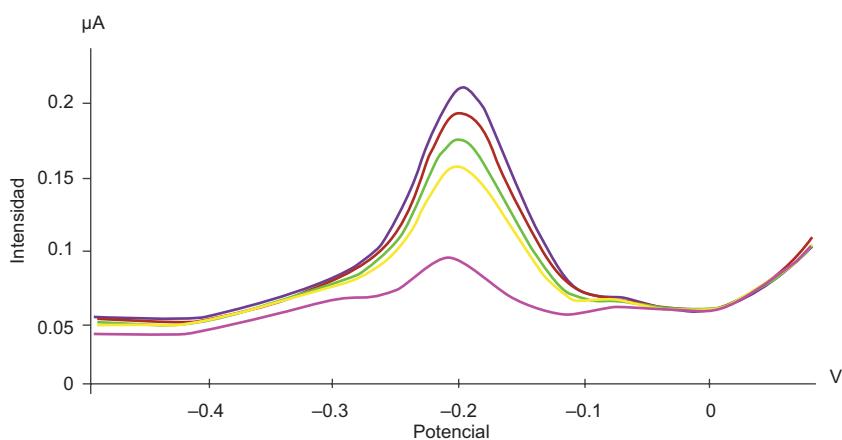
A modo de ejemplo, se presentan los polarogramas obtenidos para la cuantificación de los cationes en la muestra de ácido fosfórico “Verde A” (**Fig. 2**), detectándose  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{U}^{6+}$ . En el polarograma también se logró identificar la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cl}^-$  (señales ubicadas a potencial mayor a 0 V).

En la **figura 3** se observa una ampliación de la señal obtenida para el  $\text{U}^{6+}$  en la muestra de dicho ácido.

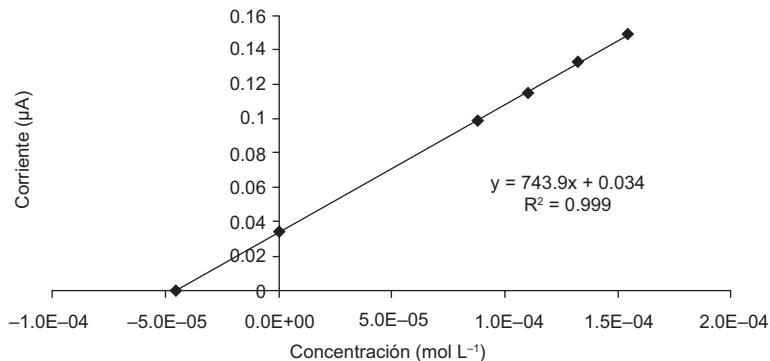
La **figura 3** muestra que las adiciones de  $\text{U}^{6+}$  patrón producen un aumento en el mismo potencial que el producido por las adiciones de muestra (ácido fosfórico “Verde A”); se observa también la presencia de cobre (potencial de -0.095 V) en el mismo polarograma, cuyas señales se van ocultando conforme se incrementa la cantidad de  $\text{U}^{6+}$  agregado.

En la **figura 4** se presenta la gráfica del método de adiciones patrón aplicado a la cuantificación de  $\text{U}^{6+}$  en la muestra de ácido fosfórico “Verde A”.

En los **cuadros IV** y **V** se presentan los resultados obtenidos para las 4 muestras de ácido fosfórico “Verde” y “Negro”, respectivamente.



**Fig. 3.** Polarograma de adiciones patrón de  $\text{U}^{\text{VI}}$  a  $100 \mu\text{L}$  de ácido fosfórico “Verde A” en  $10 \text{ mL}$  de  $\text{HNO}_3/\text{KNO}_3 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ . Electrodo de referencia:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{KCl}$  saturado)



**Fig. 4.** Curva de adición estándar para la cuantificación de  $\text{U}^{\text{VI}}$  en muestra de ácido fosfórico “Verde A” a  $-200 \text{ mV}$

**CUADRO IV. CONTENIDO DE METALES PESADOS EN MUESTRAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO “VERDE” GRADO TÉCNICO**

Catión \ Muestra	Muestra	Muestra A ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Muestra A ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Muestra B ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Muestra B ( $\text{mol L}^{-1}$ )
$\text{As}^{\text{III}}$		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
$\text{Cd}^{\text{II}}$		$1.552 \pm 0.051$	$(1.380 \pm 0.008) \times 10^{-5}$	$50.133 \pm 0.248$	$(4.460 \pm 0.022) \times 10^{-4}$
$\text{Cu}^{\text{II}}$		$47.776 \pm 0.585$	$(7.640 \pm 0.103) \times 10^{-4}$	$40.030 \pm 0.112$	$(6.405 \pm 0.018) \times 10^{-4}$
$\text{Pb}^{\text{II}}$		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
$\text{U}^{\text{VI}}$		$521.833 \pm 2.027$	$(4.630 \pm 0.018) \times 10^{-3}$	N.D.	N.D.
$\text{Zn}^{\text{II}}$		$1061.727 \pm 1.081$	$(1.620 \pm 0.016) \times 10^{-2}$	$1892.391 \pm 13.860$	$(3.209 \pm 0.021) \times 10^{-2}$

N.D.: No detectable

## CONCLUSIONES

El medio  $\text{HNO}_3/\text{KNO}_3 0.1 \text{ mol L}^{-1}$  es adecuado para la identificación y cuantificación simultánea de todas las especies de interés en nuestro estudio por medio de la polarografía diferencial de impulsos.

Los cationes  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  y  $\text{U}^{\text{VI}}$  presentan señales de reducción dentro del dominio

de electroactividad ( $-1250$  a  $480 \text{ mV}$ ) impuesto por el electrolito soporte.

Ha sido posible cuantificar  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  y  $\text{Cd}^{\text{II}}$  de manera directa y simultánea, en muestras de ácido fosfórico grado técnico, con el procedimiento polarográfico implementado.

El  $\text{Pb}^{\text{II}}$  no se encontró en ninguna de las muestras de ácido fosfórico grado técnico analizadas.

**CUADRO V. CONTENIDO DE METALES PESADOS EN MUESTRAS DE ÁCIDO FOSFÓRICO “NEGRO” GRADO TÉCNICO**

Catión \ Muestra	Muestra A ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Muestra A (mol $\text{L}^{-1}$ )	Muestra B ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Muestra B (mol $\text{L}^{-1}$ )
As <sup>III</sup>	N.D.	N.D.	$10.006 \pm 1.001$	$(1.336 \pm 0.133) \times 10^{-4}$
Cd <sup>II</sup>	$1.486 \pm 0.014$	$(1.320 \pm 0.003) \times 10^{-5}$	$3.871 \pm 0.006$	$(3.450 \pm 0.003) \times 10^{-5}$
Cu <sup>II</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pb <sup>II</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
U <sup>VI</sup>	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Zn <sup>II</sup>	$297.986 \pm 0.138$	$(4.555 \pm 0.006) \times 10^{-3}$	$1282.423 \pm 9.988$	$(1.962 \pm 0.001) \times 10^{-2}$

N.D.: No detectable

Las muestras de ácido fosfórico “Negro A” y “Negro B”, contienen Zn<sup>II</sup> y Cd<sup>II</sup>. El ácido fosfórico “Negro B” contiene además As<sup>III</sup>.

Las muestras de ácido fosfórico “Verde A” y “Verde B” contienen Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> y Cd<sup>II</sup>. El ácido fosfórico “Verde A” contiene además U<sup>VI</sup>.

Se considera que el ácido fosfórico “Verde A” no es adecuado para uso alimentario, ya que las concentraciones de Cu<sup>II</sup>, U<sup>VI</sup> y Zn<sup>II</sup> son mayores a las permitidas por el reglamento de control sanitario de bienes y servicios. Solamente el contenido de Cd<sup>II</sup> está por debajo de lo permitido por dicho reglamento.

Las concentraciones de los metales presentes en el ácido fosfórico “Verde B” (Cd<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup>), exceden el límite establecido en el reglamento publicado en el Diario Oficial de la Federación, el 9 de agosto de 1999, por lo que su utilización como aditivo alimenticio requiere una purificación previa.

En las muestras de ácido fosfórico “Negro A” y “Negro B”, la concentración de Cd<sup>II</sup> se encuentra por debajo de los límites permitidos, pero la de Zn<sup>II</sup> excede el límite establecido por la normatividad obligatoria en México.

Así pues, para la síntesis de fosfatos grado alimentario, puede recomendarse en primer lugar el ácido fosfórico “Negro A”, en segundo lugar el “Negro B” y luego los “Verdes A y B”, aunque para los tres últimos tendrá que eliminarse el Zn<sup>II</sup> y, según los casos, el Cd<sup>II</sup> y el As<sup>III</sup>, para que cumplan la norma.

Los límites de detección encontrados en este trabajo con la técnica PDI, para As<sup>III</sup>, Cd<sup>II</sup>, Pb<sup>II</sup>, Zn<sup>II</sup> y U<sup>VI</sup> son suficientemente bajos como para considerar su aplicación en otro tipo de muestras, diferentes al ácido fosfórico analizado.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Selma Sosa Sevilla el apoyo académico y a las compañías Omega Scientific

y MAS Instrumentos (Metrohm México) los apoyos financieros, técnicos y morales benévolamente otorgados.

## REFERENCIAS

- Ammerman, C.B., Miller, S.M., Fick, K.R. y Hansard, S.L. (1977). Contaminating elements in mineral supplements and their potential toxicity: A review. *J. Anim. Sci.*, 44, 485-508.
- AOAC (1990). American Association of Cereal Chemists. Aproved Methods. 8<sup>a</sup> edición, EUA.
- Biktashev, R.U., Shakirov, Sh. K., Gibadullina, F.S., Luzin, V.P., Kudryavtsev, B.V., Tremasov, M.I. e Ivanov, A.V. (2005). Sanitary and toxicological evaluation of feed-grade phosphate feeding. *Veterinariya* (Moscow, Russian Federation) 2, 42-44.
- Branen, L. (2002). Food additives. Ed. Marcel Dekker, 2<sup>a</sup> edición, Nueva York, EUA. 988 pp.
- Chuachuad W. y Tyson J. (2005). Determination of cadmium by flow injection atomic absorption spectrometry with cold vapor generation by a tetrahydroborate-form anion-exchanger. *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 273- 281.
- Chunhua, L. (2002). Study on analytical method of Pb in feed grade DCP (dicalcium phosphate) standard-dithizone spectrophotometric method. *Linfei Yu Fufei*, 17, 62-64.
- Harris D. (2001). Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Reverté, 2<sup>a</sup> edición, México. 924 pp.
- Jordan, J. (1968). Determination of lead in food-grade phosphates and phosphoric acid by atomic absorption spectroscopy. *Atomic Absorption Newsletter* 7, 48-49.
- Lima, F.R., Fernandes, J.I.M., Oliveira, E., Fronzaglia, G.C. y Kahn, H. (1999). Laboratory evaluations of feed-grade and agricultural-grade phosphates. *Poultry Science* 78, 1717-1728.
- Miller, J.C. y Miller, J.N. (1993). Estadística para Química Analítica, Addison Wesley Iberoamericana, México. 211 pp.

- Nollet L. (1996). Handbook of Food Analysis Volume 2 Residues and other Food Component Analysis. Ed. Marcel Dekker Inc, Nueva York EUA. 2226 pp.
- Reglamento (CE 2008) nº. 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, del 16 de diciembre de 2008, sobre aditivos alimentarios.
- Smith, B.L., Editor, (1992). Comisión del Codex Alimentarius, Programa conjunto FAO/OMS. Codex Alimentarius texto abreviado. Roma.
- SSA (1999). Reglamento de Control Sanitario de Productos y Servicios. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación 9 de agosto de 1999.
- Yassine, T., Baidoun, R., Stas, J. y Al-Meey, R. (2003). Preparation of feed grade dicalcium phosphate from commercial phosphoric acid. Hungarian Journal of Industrial Chemistry 30, 247-251.
- Zhong, B., Li, J., Chen, L., Gong, H., Li, Y. y Weng, X. (2006). Method for preparing industrial-grade and food-grade phosphoric acid and phosphate from wet-process diluted phosphoric acid. Faming Zhuanli Shengqing, 15 pp., Patent, CODEN: CNXXEV.