

CUANTIFICACIÓN DE PLOMO Y CADMIO EN MUESTRAS ALIMENTARIAS USANDO VOLTAMPEROMETRIA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

Quantification of lead and cadmium in alimentary products by square wave anodic stripping voltammetry

Álava Viteri J. Sebastián
Bravo Bustamante Juan
Montalvo Flores Andrea
Cevallos-Morillo Carlos *

Universidad Central del Ecuador, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Electro-Catálisis Aplicada, Quito, Ecuador.

* ccevallosm@uce.edu.ec

RESUMEN

A finales del año 2023, el Gobierno Ecuatoriano por medio de la Agencia Nacional de Regulación, Control y Vigilancia Sanitaria (ARSA), anunció la contaminación con plomo de varios productos de consumo, como leche, harina y canela, así como sus derivados. Varios laboratorios e instituciones regularorias desarrollaron y aplicaron metodos precisos para la determinación de este metal tóxico en este tipo de matrices. En este trabajo se presenta, un método fácil, de bajo costo para tratar muestras alimentarias y la medición de Pb^{2+} y Cd^{2+} , con fines de comparación y regulación sanitaria.

La determinación de los metales tóxicos, se realizó usando voltamperometría de onda cuadrada con redisolución anódica, empleando un electrodo de carbono vítreo recubierto con películas de bismuto, en medio ácido. Con parámetros experimentales se construyó la curva de calibración, donde se encontró una relacion lineal entre la corriente de pico y la concentración de plomo y cadmio. Se obtuvo, un límite de detección de 2,15 y 1,65 μM para Pb^{2+} y Cd^{2+} respectivamente. A continuación, se realizó un ensayo de intercomparación con Espectroscopía de Absorción Atómica. Finalmente, se utilizó este método electroquímico para la determinación de plomo y cadmio en seis muestras alimenticias diferentes.

Palabras claves: *Electrodos de película de bismuto, electroquímica, determinación, electrodo de carbono vítreo, preparación de muestras.*

ABSTRACT

Towards the end of 2023, the Ecuadorian government through the Agencia Nacional de Regulación, Control y Vigilancia Sanitaria (ARSA), reported lead contamination of several groceries, including milk, flour, and cinnamon, as well as their derivatives. Several laboratories and regulatory institutions had to develop and apply accurate methods for lead determination in these kinds of matrices. Here, we present an easy, low-cost method to treat food samples in order to measure Pb^{2+} and Cd^{2+} concentrations for comparative, legal, and sanitary reasons. Metal determination was made using Square Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV), employing a glassy carbon electrode coated with a bismuth film into acidic medium. Experimental parameters were obtained and then a calibration curve was built. A linear relationship between peak current and lead and cadmium concentration was found; a limit of detection of 2.15 and 1.65 μM was calculated for Pb^{2+} and Cd^{2+} , respectively. An intercomparison assay was also made with Atomic Absorption Spectroscopy. Finally, this electrochemical method was employed for the determination of lead and cadmium in six different food samples.

Keywords: *Bismuth electrode, electrochemistry, determination, glassy carbon electrode, sample preparation.*

I. INTRODUCCIÓN

El plomo, Pb^{2+} es un elemento químico que ha tenido diferentes aplicaciones en la vida cotidiana de los seres humanos. En la antigua Roma se usó para articular la compleja red de tuberías, como edulcorante, como componente de ungüentos o cremas para la elaboración de utensilios domésticos, entre otros usos.(1,2) A inicios de 1920 se utilizó el tetraetilo de plomo como aditivo en el combustible de motores de combustión.(3) Pese a las diversas aplicaciones dadas por el ser humano el plomo forma parte del conjunto de metales altamente tóxicos que coloquialmente se conocen como “metales pesados”.(4) Debido a los diferentes efectos adversos que ocasionan los metales tóxicos en la salud de seres humanos y el ambiente, las entidades gubernamentales de regulación han establecido una serie de normas donde se indican concentraciones máximas permisibles de metales tóxicos en alimentos. A finales del 2023, Ecuador se enfrentó a un problema sanitario debido a la contaminación de productos comestibles con plomo,(5) para cuantificar este metal en matrices alimentarias, se cuenta con varias técnicas, por ejemplo: Espectroscopía Ultravioleta-visible,(6) Cromatografía Líquida,(7) Espectroscopía de Absorción Atómica con horno de Grafito,(8) Espectroscopía de Plasma Acoplado Inducido, (9) Electroquímicas.(10) Estas últimas técnicas no son nuevas, sin embargo, a inicios de los 2000 el electroanálisis de metales experimentó un gran avance debido al uso de electrodos de bismuto,(11,12) que reemplazó al mercurio, otro metal altamente tóxico, con repercusiones ambientales y sanitarias.(13) Con estos antecedentes, se desarrolló un método electroquímico para medir plomo y cadmio usando electrodos de película de bismuto formadas in-situ. Se reporta una metodología sencilla para el tratamiento de muestras alimenticias y la determinación de metales tóxicos en muestras comerciales de: canela en polvo, harina de trigo, leche en polvo, avena en hojuelas, salsa de tomate y café.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Equipos

Potenciostato- galvanostato Autolab (PGSTAT modelo MAC 40183), controlado con el software Nova 2.1. En todos los ensayos electroquímicos

se utilizó una celda de tres electrodos que consistió en: un electrodo de trabajo de carbono vítreo (CH Instruments, Inc.), un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl, CH Instruments, Inc.) y una barra de grafito como contraelectrodo de 2,00 y 140 mm de diámetro y longitud respectivamente. La celda se agitó con la ayuda de una plancha magnética (IKA, modelo C-MAC-HS7).

La Espectrofotometro de Absorción Atómica de llama, aire-acetileno, método de referencia Standard Methods, edición 21.2005 3111-B modificado, servicio proporcionado por el Laboratorio OSP, Universidad Central del Ecuador.

Reactivos y preparación de muestras

Los reactivos empleados en la preparación de las disoluciones son de grado analítico, marca Merck salvo que se indique lo contrario. Las disoluciones de bismuto y cadmio se prepararon a partir estándares comerciales con una concentración 4,78 mM y 8,89 mM (Inorganic ventures Inc.) respectivamente. La disolución patrón de Pb^{2+} se obtuvo a partir de acetato de plomo trihidratado ($Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$) diluido en ácido nítrico 2,00 %. Como electrolito soporte se utilizó ácido clorhídrico 0,100 M.

Procedimiento

En cada experimento se formaron películas de bismuto *in situ* a partir de una disolución 50,0 μM de Bi^{3+} . Las mediciones se realizaron utilizando voltamperometría de onda cuadrada con redisolución anódica. A continuación, se detallan los parámetros experimentales adaptados de: (14) amplitud de 30,0 mV, frecuencia 25,0 Hz, ancho de pulso de 5,00 mV, tiempo de depósito 500 s, tiempo de acondicionamiento 5,00 s, agitación de la celda 350 rpm y barrido de potencial de -1,10 hasta 0,300 V vs Ag/AgCl.

Curva de calibración

Se partió de 5,00 mL de una disolución 0,100 M de HCl con 50 μM de Bi^{3+} en la celda, que se agitó durante 500 segundos, inmediatamente se detuvo la agitación y se esperaron 5,00 s de acondicionamiento estableciendo la lectura del blanco. A continuación, se agregó volúmenes adecuados de disoluciones patrón 1,00 mM para obtener en la celda concentraciones de

0,200; 0,400; 0,600; 1,00; 2,00; 3,00; 5,00 y 10,0 micro molar de cada ion metálico. Se determinó la altura de pico de cada medición, con la ayuda del software Nova 2.0.

Se inició con 5,00 mL de una disolución de HCl 0,100 M y 50 μM de Bi^{3+} , esta mezcla se agitó por 500 segundos, tiempo durante el cual se aplicó un voltaje de reducción de -1,00 V vs Ag/AgCl, con el objetivo de depositar la mayor cantidad de metales presentes en el electrodo de trabajo. Trascurrido el tiempo de depósito se acondicionó la celda por 5,00 segundos. Inmediatamente se realizó un barrido de potencial y se obtuvo el registro del blanco. A continuación, se agregó volúmenes de disoluciones patrón de Pb^{2+} y Cd^{2+} de concentración 1,00 mM buscando obtener concentraciones adecuadas de cada ion metálico en la celda. Se determinó la corriente de pico en cada medición, con la ayuda del software Nova.

Pretratamiento de las muestras

De un supermercado local se tomó aleatoriamente muestras de: canela pulverizada, leche en polvo, harina de trigo, avena en hojuelas, café molido y salsa de tomate. En un crisol de porcelana, se pesó por duplicado alrededor de 1,00 g de cada muestra. A un juego de muestras se añadió cantidad suficiente de plomo con el fin de obtener una concentración de 9,65 $\mu\text{mol/kg}$. Las muestras se calcinaron a una temperatura de alrededor de 950 $^{\circ}\text{C}$ con la ayuda de un mechero Fisher hasta la obtención de cenizas. Posteriormente, se añadió 1,00 mL de HNO_3 concentrado al 67,0%, para oxidar la materia orgánica de las muestras mediante digestión ácida, a continuación los crisoles se calentaron en una plancha a una temperatura promedio de 120 $^{\circ}\text{C}$ para acelerar la reacción de oxidación y secar la muestra. A continuación, las muestras se enfriaron y filtraron a través de papel (Reagent), los residuos se lavaron con una disolución de HCl 0,100 M. Finalmente, la disolución resultante, así como los volúmenes de lavado se recolectaron y se llevaron a un volumen constante de 10,0 mL. Para las mediciones electroquímicas, se transfirieron 5,00 mL de disolución pretratada a la celda de tres electrodos, donde se agregó un volumen adecuado de Bi^{3+} , para obtener en la celda una concentración de 50 μM . Al final, se midió la concentración de Pb^{2+} usando la curva de calibración antes construida, las mediciones se realizaron por triplicado.

III. RESULTADOS

Metodología

Para la determinación de plomo y cadmio se utilizaron electrodos de película de bismuto, con SWASV, como se observa en la figura 1.

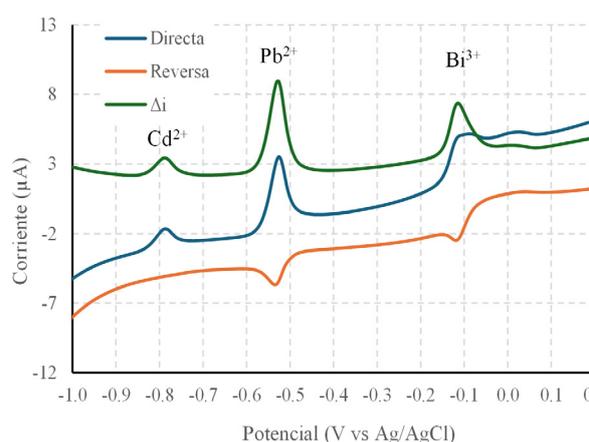


Figura 1. Voltamperogramas de onda cuadrada mostrando señales de corriente de óxido reducción correspondientes a iones Cd^{2+} , Pb^{2+} y Bi^{3+} , sobre electrodos de carbono vítreo recubiertos con películas de bismuto.

Curva de calibración

Una vez establecidos los parámetros experimentales, se construyó la respectiva curva de calibración que se muestra en la figura 2.

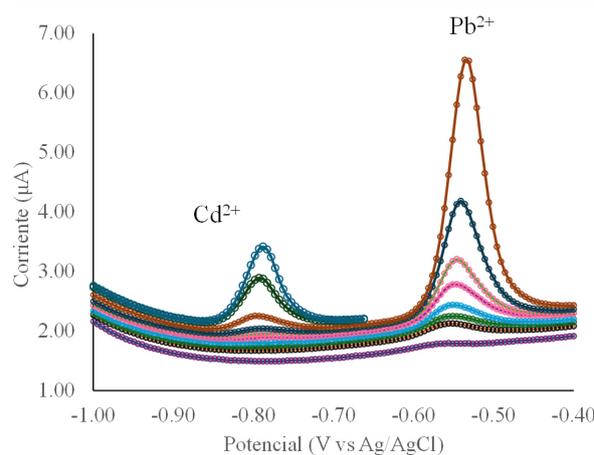


Figura 2. (a) Familia de voltamperogramas de onda cuadrada a diferentes concentraciones de iones Pb^{2+} y Cd^{2+} con electrodos de película de bismuto generados in-situ sobre carbono vítreo. (b) Curvas de calibración para Pb^{2+} líneas rojas y Cd^{2+} , línea azul.

Con los datos obtenidos de la curva de calibración, se determinaron los parámetros de calidad de este método, como se detalla en la tabla 1.

Parámetro	Unidad	Pb ²⁺	Cd ²⁺
Sensibilidad	A•mol ⁻¹ •L	0,616	0,0890
Ordenada al origen	μM	1,81	1,35
Coefficiente de correlación r		0,99	0,98
Límite de detección	μM	2,15	1,65
Límite de cuantificación	μM	2,94	2,37
Intervalo lineal	μM	0,200-3,00	3,00-15,0

‡Primer intervalo lineal

Tabla 1. Parámetros de calidad del método electroquímico para la determinación de plomo y cadmio.

A continuación, se preparó una muestra enriquecida (*spiked sample*) de canela que fue analizada por un laboratorio externo acreditado, usando espectroscopía de absorción atómica de llama, AAS (por sus siglas en inglés, *Atomic Absorption Spectroscopy*), los resultados obtenidos en este ensayo se muestran en la tabla 2.

Técnica	[Pb ²⁺] μmol/kg	Pb ²⁺ mg/kg	Error relativo %
Electroquímico SWASV	27,47	5,69	0.11
Espectroscopía de absorción atómica AAS	27,50	5,70	

Tabla 2. Tabla 2. Resultados de intercomparación entre dos técnicas analíticas realizadas con una muestra de canela en polvo enriquecida.

Muestras

Se determinó la cantidad de plomo y cadmio en seis alimentos diferentes, los datos correspondientes a ese conjunto de experimentos se presentan en la figura 3, las barras de error representan el valor correspondiente a una desviación estándar, con mediciones realizadas por triplicado.

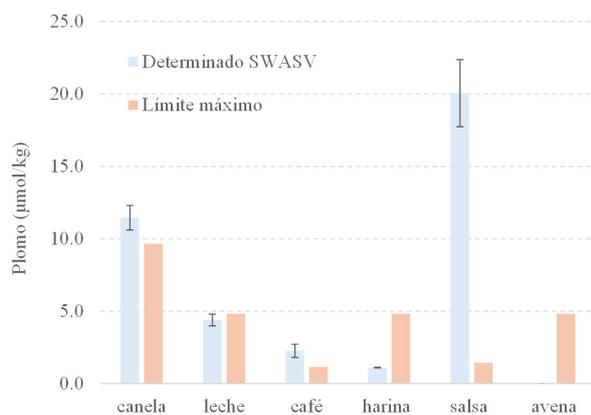


Figura 3. Comparativa de la cantidad de plomo encontrado en diferentes muestras alimenticias

IV. DISCUSIÓN

Metodología

El análisis de plomo y cadmio se llevó a cabo mediante SWASV sobre electrodos de película de bismuto. En esta técnica se compone de dos pasos, el primero corresponde al depósito, donde mediante agitación y un tiempo determinado, se impone un valor de potencial que reduce las especies presentes sobre el electrodo de trabajo, en este paso se forma la película de bismuto sobre la cual se forman aleaciones de bismuto con los otros metales presentes en disolución. (15) En el segundo paso se aplica una técnica basada en secuencia de pulsos para oxidar y disolver los metales previamente depositados. (16) Se realizaron ensayos exploratorios para seleccionar la mejor secuencia de pulsos a usar durante el proceso de redisolución. Se optó por usar voltamperometría de onda cuadrada, SWV, sobre voltamperometría diferencial de pulsos DPV(por sus siglas en inglés, Differential Pulse Voltammetry), por la rapidez de análisis, que es de alrededor de un tercio respecto de DPV. La señal de corriente obtenida con SWV es cerca de 1.5 veces más grande con respecto a DPV. (17) En la figura 1, se presentan registros de corriente vs potencial, i vs E, correspondientes a la voltamperometría de onda cuadrada, donde se observan señales de oxidación línea azul y de reducción línea roja. La resta de las corrientes de oxidación menos la de reducción se presenta de color verde donde se observan potenciales de pico a -0,797; -0,526 y -0,113 V vs Ag/AgCl, que corresponden iones cadmio, plomo y bismuto respectivamente.(18,19) En esta figura 1, también se aprecia que las tres especies, tienen picos en los registros de corriente de oxidación y reducción indicando la reversibilidad química y electroquímica de los iones en estudio.(20)

Curva de calibración

Con los parámetros experimentales de la SWASV se obtuvieron una familia de registros a diferentes concentraciones de iones plomo y cadmio, como se observa en la figura 2 a). Se midieron las corrientes de pico, encontrando relaciones lineales, de modo que se construyeron las respectivas curvas de calibración, que se presentan en la figura 2 b). Se realizó un ajuste de mínimos cuadrados para obtener la mejor recta que describe los datos experimentales, a partir de este ajuste se obtuvieron los parámetros de

calidad del método, que se resumen en la tabla 1. El límite de detección LOD (por sus siglas en inglés Limit Of Detection), se calculó sumado a la señal del blanco tres veces la desviación estándar $s_{y/x}$. $LOD = i_{p,blanco} + 3 s_{y/x}$. La desviación $s_{y/x}$ es un parámetro estadístico que estima los errores cometidos en el eje de las ordenadas, $(i_{p,experimental} - i_{p,ajustada})$ a lo largo de la curva de calibración, es decir todos los valores de las abscisas.(21) El límite de cuantificación se calculó multiplicando por un factor de diez el valor $s_{y/x}$ y sumarlo al de la ordenada al origen.

Para el ion Pb^{2+} , en el rango de concentración en estudio, se encontraron dos intervalos lineales, los parámetros del primer intervalo se presentan en la tabla 1, mientras que para el segundo intervalo lineal que va desde 2,0 hasta 7,0 μM , se determinó una sensibilidad de $1,24 A \cdot mol^{-1} \cdot L$, una ordenada al origen de $1,79 \mu A$ y un coeficiente de correlación r de 0,99. Este método de análisis, permite determinar de manera simultánea plomo y cadmio, sin la necesidad de cambiar lámparas o introducir en el equipo nuevas disoluciones, como ocurre en AAS de llama.(22) Es importante resaltar que las técnicas electroquímicas no requieren de consumibles costosos como acetileno, el volumen de muestra que se requiere es de alrededor de 5,00 mL.

A continuación, se realizó un ensayo de intercomparación, para ello se preparó una muestra de canela enriquecida con iones plomo, agregando 10,0 μL de disolución 1,00 mM de Pb^{2+} a 1,00 g de canela en polvo. Se calcinó, y se trató la muestra sintética, como se describe en la metodología experimental, al final del pretratamiento se envió a un laboratorio certificado para determinar la cantidad de plomo con la técnica de espectroscopía de absorción atómica de llama. Los resultados de este ensayo se presentan en la tabla 2. Se obtuvo un error relativo menor al 1,00%, mostrando que el método desarrollado es fiable y aplicable a muestras reales.

Muestras

Uno de los principales inconvenientes en usar técnicas electroquímicas para la medición de metales tóxicos en muestras alimenticias reales es el pretratamiento de muestras.(23,24) En la celda electroquímica, se debe procurar la inexistencia de residuos orgánicos o inorgánicos, puesto que estos compuestos suelen tener

actividad electroquímica con potenciales redox que se solapan con las señales del analito. Por este motivo se decidió calcinar las muestras usando un mechero, dada su simplicidad de manejo y fácil acceso, en lugar de una mufla. Para eliminar por completo compuestos de carbono, se usó disolución piraña, que es una mezcla de H_2SO_4 y H_2O_2 . Se observó que al añadir ácido clorhídrico que actúa como electrolito soporte, este reaccionó con restos de la disolución piraña, obteniendo compuestos derivados del cloro, que interfieren con las mediciones electroquímicas.

En consecuencia, para eliminar los residuos orgánicos se utilizó ácido nítrico concentrado al 67,0 %, que se calentó con la ayuda de una plancha calefactora hasta sequedad, con este tratamiento se aseguró la oxidación de la muestra.(25) La combinación de calcinación y digestión ácida permitió obtener un fondo electroactivo libre de ruido, para las mediciones de SWASV, como se observa en la figura 2a. El eje de las ordenadas de la figura 3, corresponde a la concentración de plomo expresado en micromoles de metal por cada kilogramo de alimento, en esta figura, las barras en azul indican la concentración de plomo en alimentos, mientras que las barras en rojo representan las concentraciones máximas recomendadas (CMR) por diferentes organismos de control,(26,27) cuyo detalle se describe en la tabla 3.

Alimento	Plomo ($\mu mol/kg$)		Norma
	Medido	CMR	
Canela en polvo	11,4	9,65	NTE INEN 2532:2010
Leche en polvo	4,39	4,83	JECFA, 1999
Café tostado y molido	2,26	1,14	ESFA, marzo 2013
Harina de trigo	1,10	4,83	JECFA, 1999
Salsa de tomate	20,1	1,45	NTE INEN 0271:1978-05
Avena en hojuelas	0,00	4,83	JECFA, 1999

CMR= concentración máxima recomendada, NTE = Norma Técnica Ecuatoriana, INEN= Instituto Ecuatoriano de Normalización JECFA= Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives,(26) ESFA= European Food Safety Authority, Scientific Opinion on Lead in Food.(27)

Tabla 3. Valores de plomo encontrados en seis muestras alimenticias y las correspondientes concentraciones máximas recomendadas CMR

En ninguno de los alimentos estudiados se encontró cantidades medibles de Cd^{2+} , únicamente se encontró recobros de plomo de

alrededor del 80%. En las hojuelas de avena no se detectó plomo en cantidades medibles por este método, mientras que en la salsa de tomate se encontró una concentración alarmante de plomo, 20 veces más alta que la CMR reportada en la norma técnica ecuatoriana, número 0271. El café tostado y molido también presentó cerca del doble de la concentración máxima permitida de plomo. La cantidad de plomo en harina es alrededor de 4 veces menor que la CMR para ese tipo de alimento. En la muestra de canela en polvo, que es uno de alimentos que el ARSA ha reportado estar contaminado con plomo, se encontró cerca de 18% más Pb^{2+} , que la concentración máxima recomendada en la norma técnica ecuatoriana 2532 del año 2010.

V. CONCLUSIONES

Se estableció una metodología basada en voltamperometría de onda cuadrada con

redisolución anódica para medir plomo y cadmio en muestras alimentarias. El presente método permite medir metales en rangos de concentración de 0,200 hasta 7,00 μM para plomo y de 3,00 hasta 15,0 μM para cadmio. También se presenta el pretratamiento de muestras usando equipos de laboratorio asequibles y de fácil uso. Se encontró plomo en cinco de las seis muestras seleccionadas, donde la muestra de salsa de tomate estudiada, contiene Pb^{2+} en una concentración 20 veces más alta que la concentración máxima recomendada por la normativa ecuatoriana.

VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Central del Ecuador, por facilitarnos el ingreso a las instalaciones, así como el acceso a los equipos y reactivos.

V. REFERENCIAS

1. Cilliers L, Retief F. Lead Poisoning and the Downfall of Rome. In: Toxicology in Antiquity. Elsevier; 2019. p. 221–9.
2. Hernberg S. Lead poisoning in a historical perspective. *Am J Ind Med.* 2000 Sep;38(3):244–54.
3. Tenenbein M. Leaded gasoline abuse: the role of tetraethyl lead. *Hum Exp Toxicol.* 1997 Apr 2;16(4):217–22.
4. Duffus JH. ‘Heavy metals’ a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry.* 2002 Jan 1;74(5):793–807.
5. Agencia Nacional de Regulación, Control y Vigilancia Sanitaria (ARCSA). Arcsa alerta sobre productos contaminados por altos niveles de plomo [Internet]. Quito: ARCSA; 2023 [cited 2024 Apr 23]. Available from: <https://www.controlsanitario.gob.ec/arcsa-alerta-sobre-productos-contaminados-por-altos-niveles-de-plomo-actualizacion-de-alerta-emitida-el-06-11-2023/>
6. Lorêdo de França M, Separovic L, Longo Junior LS, de Oliveira DC, Rebelo Lourenço F, Calixto LA. Determining uncertainty in a simple UV–Vis spectrometry method employing dimethyl carbonate as green solvent for lead determination in water. *Measurement.* 2021 Mar;173:108581.
7. Hu Q, Yang G, Zhao Y, Yin J. Determination of copper, nickel, cobalt, silver, lead, cadmium, and mercury ions in water by solid-phase extraction and the RP-HPLC with UV-Vis detection. *Anal Bioanal Chem.* 2003 Mar 28;375(6):831–5.
8. Tahvonen R, Kumpulainen J. Lead and cadmium in some cereal products on the Finnish market 1990–91. *Food Addit Contam.* 1993 Mar;10(2):245–55.
9. Falandysz J. Comments on “Determination of mercury, cadmium, lead, zinc, selenium and iron by ICP-OES in mushroom samples from around thermal power plant in Muğla, Turkey”. *Bull Environ Contam Toxicol.* 2012 May;88(5):651–3. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00128-011-0357-1>
10. Zen JM, Chung HH, Kumar AS. Determination of lead(II) on a copper/mercury-plated screen-

- printed electrode. *Anal Chim Acta*. 2000 Sep;421(2):189–97.
11. Švancara I, Prior C, Hočevár SB, Wang J. A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis. *Electroanalysis*. 2010 Jul 28;22(13):1405–20.
 12. Wang J, Lu J, Hocevar SB, Farias PAM, Ogorevc B. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. *Anal Chem*. 2000 Jul 1;72(14):3218–22.
 13. Carocci A, Rovito N, Sinicropi MS, Genchi G. Mercury toxicity and neurodegenerative effects. In: Luch A, editor. *Molecular, clinical and environmental toxicology*. Vol. 1, *Molecular toxicology*. Basel: Springer; 2014. p. 1–18.
 14. Cevallos-Morillo CA, Hernández-Vargas SG, Aguilar-Cordero JC. Electrochemical Formation of Nanostructured Gold Surfaces on Glassy Carbon for the Determination of Dopamine. *Electroanalysis*. 2018 Aug 15;30(8):1627–33.
 15. Economou A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2005 Apr;24(4):334–40.
 16. J. A, Faulkner LR. *Electrochemical Methods*. 2nd ed. Nashville, TN: John Wiley & Sons; 2000. 864 p.
 17. Figueiredo-Filho LCS, Silva TA, Vicentini FC, Fatibello-Filho O. Simultaneous voltammetric determination of dopamine and epinephrine in human body fluid samples using a glassy carbon electrode modified with nickel oxide nanoparticles and carbon nanotubes within a dihexadecylphosphate film. *Analyst*. 2014;139(11):2842.
 18. Kefala G. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. *Talanta*. 2003 Dec 4;61(5):603–10.
 19. HWANG G, HAN W, HONG S, PARK J, KANG S. Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode. *Talanta*. 2009 Feb 15;77(4):1432–6.
 20. J. A, Faulkner LR, White HS. *Electrochemical methods*. 3rd ed. Nashville, TN: John Wiley & Sons; 2022. 1104 p.
 21. Miller J, Miller JC. *Estadística y Quimiometria Para Química Analítica*. Pearson Educación; 2005.
 22. Crouch S, Holler F, Skoog D. *Principios de Análisis Instrumental*. 2018. 888 p.
 23. Clément Tonleu Temgoua R, Lesly Zambou Jiokeng S, Yemele Tajeu K, Deffo G, Averie Vomo L, Tonleu Donsi F, et al. Perspective Chapter: Sample Preparation Techniques for Electrochemical Analysis of Pesticides and Heavy Metals in Environmental and Food Samples. In 2024.
 24. Munoz RAA, Almeida ES, Angnes L. Sample Preparation Techniques for the Electrochemical Determination of Metals in Environmental and Food Samples. In: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier; 2013.
 25. Ghanjaoui MEA, Srij M, El Rhazi M. Assessment of Lead and Cadmium in Canned Foods by Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry. *Anal Lett*. 2009 Jun 5;42(9):1294–309.
 26. World Health Organization (WHO). Evaluation of certain food additives and contaminants [Internet]. WHO Technical Report Series. Geneva: World Health Organization; 2000 [cited 2024 Apr 24]. Available from: <https://www.who.int/publications/i/item/9241208961>
 27. Scientific Opinion on Lead in Food. *EFSA Journal* [Internet]. 2010 Apr [cited 2024 Apr 24];8:1570. Available from: <https://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/1570#meta-data>