

870127

12  
2ej

Universidad Autónoma de Guadalajara  
INCORPORADA A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



" DESARROLLO ANALITICO PARA LA DETERMINACION  
DE ARSENICO EN TORTILLA "

*Tesis Profesional*

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A

JULIO HUATO SOBERANIS

ASESOR: Q.F.B ROSA MA. MUÑOZ SAUCEDA

GUADALAJARA, JAL.

1989

FALLA DE ORIGEN



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I.- INTRODUCCION .....	1
II.- GENERALIDADES .....	4
2.1.- Propiedades .....	5
2.2.- Estado Natural .....	6
2.3.- Usos .....	7
2.4.- Mecanismos de transformación .....	8
2.4.1.- Adsorción y precipitación .....	8
2.4.2.- Oxidación-Reducción .....	9
2.4.3.- Bimetilación y Demetilación .....	10
2.5.- Técnicas de determinación .....	12
2.5.1.- Espectroscopía de absorción molecular .....	12
2.5.2.- Técnicas radioquímicas .....	12
2.5.3.- Técnicas electroquímicas .....	13
2.5.4.- Espectroscopía fluorescente de rayos-X .....	13
2.5.5.- Espectroscopía atómica .....	13
III.- ASPECTOS TOXICOLOGICOS .....	15
3.1.- Formas de presentación .....	17
3.2.- Manifestaciones clínicas .....	17
3.3.- Tratamiento .....	18
3.4.- Toxicidad de arsenicales .....	20
IV.- PARTE EXPERIMENTAL .....	23
4.1.- Método analítico general empleado .....	24
4.2.- Ensayos preliminares para la determinación espectrofotométrica de arsénico utilizando el método analítico general .....	26
4.2.1.- Descripción inicial .....	26
4.2.2.- Modificación al equipo y técnica definitiva .....	28

4.3.- Ensayos preliminares para el tratamiento de muestra .....	30
4.3.1.- Vía húmeda .....	30
4.3.2.- Vía seca .....	32
4.3.3.- Modificación vía seca .....	32
4.4.- Técnica definitiva del tratamiento de muestra .....	38
V.- RESULTADOS .....	41
5.1.- Conceptos básicos .....	42
5.2.- Curva de calibración .....	42
5.3.- Resultados de eficiencia y seguridad del método .....	43
5.4.- Prueba del método en muestras de estados de la República Mexicana .....	48
VI.- CONCLUSIONES .....	49
VII.- RESUMEN .....	54
VIII.- BIBLIOGRAFIA .....	57

## INTRODUCCION

## I.- INTRODUCCION

La tortilla de maíz es un alimento básico, de consumo diario, tradicional en México. Actualmente casi toda la producción se realiza mediante una tecnología cuyos antecedentes se remontan a principios de siglo.

La preparación de este cereal se realiza en México mediante un proceso conocido como nixtamalización, proceso alcalino de cocimiento que mejora las propiedades nutricionales de este cereal, a pesar de existir pérdidas de algunos aminoácidos, grasas y minerales, el maíz nixtamalizado presenta un valor mayor desde el punto de vista nutritivo que el maíz crudo.

La cantidad de hidróxido de calcio que la nixtamalización consume, es del orden de 1-3%, cocido con agua y seguido de un reposo de 12 horas aproximadamente, el proceso según datos es conocido desde épocas precolombianas y hasta la fecha es llevada a cabo por miles de tortillerías en nuestro país.

Herederos los Mexicanos de tan interesante y original proceso nos interesa sobre manera el total conocimiento de los cambios que el maíz sufre en este proceso.

Tradicionalmente se ha venido considerando que las intoxicaciones eran hechos fortuitos, generalmente aislados, normalmente intencionados o, en ocasiones, de carácter epidémico, a consecuencia de la ingestión de alimentos o plantas nocivas, pero en la actualidad no solo tiene importancia la intoxicación dramática, de cuadro clínico evidente, sino que importa, aún más si cabe el elevado número de intoxicaciones subclínicas, crónicas o no, de presentación sinuosa, cuadros difuso y de difícil diagnóstico.

Nuestro diario, a veces despreocupado, contacto con estos productos químicos que la era tecnológica e industrial ha puesto en nuestras manos, se tra

duce a la multiplicación de las intoxicaciones en sus diferentes clases.

Se pone de manifiesto entonces la importancia de la realización de un método seguro que nos permita conocer los niveles en que se encuentran los compuestos de carácter tóxico en este producto tan importante para la alimentación del pueblo Mexicano.

## GENERALIDADES



## II.- GENERALIDADES

### 2.1.- Propiedades

El arsénico, símbolo As, número atómico 33, peso atómico 74.91, colocado en el grupo V de la tabla periódica. Con cinco electrones en la capa exterior del átomo, el arsénico muestra número de valencia de -3, +3 y +5. Aunque suele clasificarse como elemento no metálico o metaloide, el arsénico forma normalmente cristales metálicos de color gris de acero y se le llama arsénico me tálico. El trióxido, se designa comercialmente como arsénico blanco o simplemente arsénico, confusión que tiene importancia por ser el óxido la principal forma que se usa y produce el elemento. El trióxido de arsénico es el más importante de los compuestos arsenicales inorgánicos, además de conocerse como arsénico blanco se le conoce como anhídrido arsenioso. También tiene impor tancia el pentóxido de arsénico, arseniato de plomo, de calcio, ortoarsenito de cobre y, entre los compuestos orgánicos las arsinas.

El arsénico se encuentra como subproducto en el refinado del oro, cobre, cinc, estaño y particularmente del plomo.

El elemento arsénico en sí mismo no es venenoso, pero los compuestos de arsénico son notables por su actividad como veneno y muchos de sus usos comer ciales se basan en esta propiedad.

El arsénico solo puede fundirse bajo presión, p.f., 814 °C a 36 atm, calor específico 0.078 a 18 °C ó 0.0822 en el intervalo de 0-100 °C, dureza mineralógica (Escala de Mohs), 3.5, dureza Brinell, 147. A la presión normal -- se sublima el metal sin fundirse, la vaporización se manifiesta a 100 °C, es rápida a 450 °C, y su presión de vapor llega a 760 mm a la temperatura de --- 604.3 °C, el calor latente de vaporización es de 60 cal/gr. La forma normal - de los cristales de arsénico es del tipo romboédrico del sistema hexagonal, -

con dos átomos en una célula unitaria.

El arsénico tiene mediana actividad química, no se altera en el aire seco, pero se oxida lentamente en el aire húmedo. Cuando se calienta, arde con llama blanca azulada, despidiendo humos densos de trióxido de arsénico que tiene olor característico a ajos.

El ácido nítrico oxida al arsénico transformándolo primero a trióxido y después en pentóxido. El metal es insoluble en el ácido sulfúrico diluido, pero se disuelve en el ácido concentrado y caliente. El ácido clorhídrico ataca débilmente al arsénico. El cloro se combina directamente con él y forma el tricloruro. Calentado con azufre forma varios sulfuros, según las proporciones empleadas. El arsénico es fuertemente anfótero y forma arsenitos, arseniatos y otros derivados ácidos más complejos.

## 2.2.- Estado Natural

Se encuentra el arsénico nativo en muchos sitios, pero solo en pequeñas cantidades de ordinario asociado a minerales de plata, plomo, níquel y antimonio. De los numerosos minerales de arsénico que se citan en los libros, son pocos los que lo contienen en cantidades suficientes para que tenga importancia industrial. El más importante es la arsenopirita,  $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$ . Sin embargo, la mayor parte del arsénico comercial es un subproducto del tratamiento de minerales de otros metales, en especial de oro, plata, plomo, níquel, cobre y cobalto, en los cuales esta presente en cantidades relativamente pequeñas. Entre los más importantes minerales comprendidos en esta última categoría figuran la arsenita ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ), anargita ( $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ ), eritrita, leucopirita ( $\text{FeAs}_2$ ), regaljar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), proustita ( $3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_3$ ) y esmaltita. El arsénico esta tan difundido en la naturaleza

que pueden encontrarse indicios de él en casi todas partes, el contenido calculado en la corteza terrestre está ala par con molibdeno y estaño, pero mucha parte de él esta en porcentajes demasiado pequeños para tener importancia industrial.

El arsénico se encuentra de manera natural en nuestro ambiente (aire, suelo y agua), encontrándose en arcillas, rocas ígneas y piedras arenosas en concentraciones de 13, 1.8 y 1.0 ppm respectivamente. En el suelo se encuentra de manera natural en concentraciones de 0.1 a 12 ppm.

Se encuentra en el agua de mar, ríos, lagos, agua de pozo y aguas termales de manera natural, los niveles de presentación en estos sistemas son del rango de 0.1 ug/lit.

Los niveles naturales son incrementados por las actividades humanas. Por muchos años el arsénico ha sido utilizado en pigmentos, como herbicida e insecticida. En Estados Unidos el 80% del arsénico obtenido es utilizado como herbicida e insecticida y para otros usos agrícolas.

El arsénico está presente en nuestro ambiente de varias formas químicas. Algunas de las formas comúnmente adicionadas son el trióxido de arsénico, ácido dimetilarsínico, ácido dimetilarsénico monosódico, arsenato de calcio y plomo.

### 2.3.- Usos

Se emplea en la fabricación del vidrio para aumentar su transparencia. En la fabricación de pigmentos verdes, tales como el verde de Schweinfurt o aceto arsenito de cobre, que contiene 50% de arsénico, el verde de París, el verde de Scheele, que es metarsenito de cobre y el verde esmeralda, como antipútrido en la conservación de madera, en las tenerías, como insecticida, y en -

la politerfa fina, como depilatorio de pieles, en las pinturas antifúngicas, en la agricultura, en forma de plaguicida especialmente como rodenticida y fungicida, en pinturas submarinas, en los estampados textiles, como mordiente, para colorear yesos de estuco, aleado al plomo le comunica dureza y se emplea para la confección de proyectiles de caza, en especial perdigones.

Los taxidermistas emplean grandes cantidades de trióxido de arsénico para conservar animales disecados, en medicina se emplea como antianémico y tónico, y los derivados arsenobenzólicos se emplearon en el tratamiento de las lúes y de la tripanosomiasis.

#### 2.4.- Mecanismos de Transformación

Varios mecanismos intervienen para modificar sus formas químicas y físicas. Estos mecanismos incluyen reacciones de óxido-reducción, metilación biológica y demetilación, intercambio de ligandos, incorporación dentro de la cadena alimenticia y absorciones químicas y físicas dentro de partículas, estas reacciones son detalladas a continuación.

##### 2.4.1.- Adsorción y precipitación

El arsénico forma varios precipitados insolubles con calcio, azufre, hierro, aluminio y bario en sistemas acuosos naturales, no obstante varias de estas reacciones son bajas en nucleación y razón de peso.

Los arsenatos han sido coprecipitados o adsorbidos por óxidos de hierro en sistemas acuosos. En muchos sistemas geológicos en un pH arriba de 8.5 el hierro preferentemente adsorbe aniones. Especies de ácido arsenioso también coprecipitan con óxido de hierro.

Se ha estudiado la adsorción de arsénico (+3) y arsénico (+5), con hidróxido férrico amorfo a 25 °C y contenidos de arsénico de  $10^{-7}$  a  $10^{-3}$  M y sobre un rango de pH de 4-10.

#### 2.4.2.- Oxidación-reducción

Las reacciones de óxido-reducción de los arsenicales ocurre por reacciones químicas y biológicas. Los arsenicales inorgánicos pueden participar en cualquiera de estas reacciones, mientras que los arsenicales orgánicos preferentemente se transforman por reacciones bioquímicas (Fig.1).

Los arsenicales inorgánicos pueden ser oxidados o reducidos dependiendo de las consideraciones termodinámicas de los sistemas acuosos o del suelo. Todo esto está controlado por el valor de pE o el Eh. el pE es una medición de la actividad electrónica de la solución y, el Eh es el potencial redox termodinámico.

Las especies de ácido arsénico:  $H_2AsO_4^-$ ,  $H_2AsO_4^{2-}$ ,  $HAsO_4^{2-}$  y  $AsO_4^{3-}$ , son estables con valores de Eh altos y valores de pH naturales.

En condiciones reductoras, las especies de arsénico (+3), son termodinámicamente estables.

En condiciones severas de reducción y valores muy bajos de Eh, las especies estables de arsénico (+3), en condiciones abióticas, son transformadas a la forma arsina ( $AsH_3$ ). La arsina es un gas ligeramente soluble en agua.

Los compuestos orgánicos e inorgánicos de los arsenicales pueden ser oxidados o reducidos por microorganismos. Las bacterias y fitoplacton marino reducen los arsenatos hasta arsenitos y oxidan los arsenitos a arsenatos.

Los compuestos orgánicos arsenicales pueden ser reducidos a la forma volátil como resultado de la degradación microbiana. Algunas cepas de *Scopulariopsis* y otras de *Aspergillus* que viven comúnmente en el suelo producen gas arsina de arsenicales orgánicos.

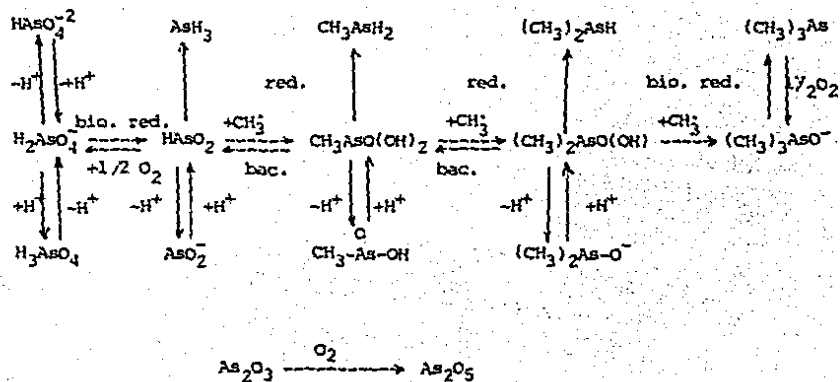


Fig. 1.- Transformaciones de arsénico en su ambiente.

#### 2.4.3.- Bimetilación y demetilación

En 1935, Challenger demostraba que *Scopulariopsis brevicaulis* podía sintetizar trimetilarsina de sales inorgánicas de arsénico. Desde esta inicial observación, ha sido demostrado que *Methanobacterium* transforma en condiciones anaeróbicas metilarsenatos hacia ácido dimetilarsínico.

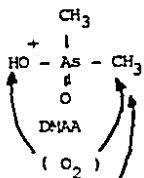
Tres especies de hongos, *Cándida humicola*, *Glicocadium* y especies de *Penicillium* pueden llegar a la forma de trimetilarsina de sustratos de arsénico metilados en pH neutros o ácido.

La transferencia de grupo metilo al arsénico debe ocurrir por un ataque nucleofílico por reducción de alguna especie de arsénico en la naturaleza.

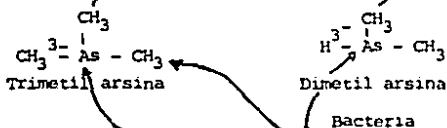
La metilación de arsénicos juega un papel muy importante en el destino

estructural final que tiene en el agua, suelo y aire, aunque la naturaleza exacta de estos procesos no es conocida las condiciones ambientales son promovidas por las actividades microbianas que probablemente realizan los procesos de metilación y volatilización. Estos procesos son muy importantes en la detoxificación de arsenicales inorgánicos y, últimamente juega un importante papel en los cambios que sufre el arsénico en los alimentos (Fig. 2).

AIRE



AGUA



SUELO

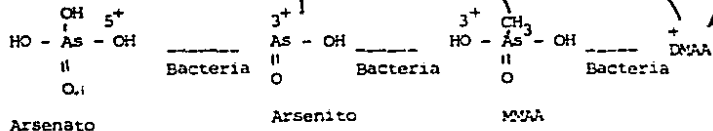


Fig. 2 .- Ciclo biológico del arsénico.

## 2.5.- Técnicas de determinación

Las concentraciones totales de arsénico, en los diferentes sistemas naturales (agua, suelo y aire), son determinadas por diversas técnicas, como son: espectrofotométricas, radioquímicas, titulaciones amperométricas, polarografía, espectroscopía fluorescente de rayos-X, espectroscopía de emisión atómica, espectroscopía de absorción atómica y métodos cromatográficos. Todas las determinaciones se realizan todo el arsénico a las formas inorgánicas. Se discuten a continuación algunas de las técnicas antes mencionadas.

### 2.5.1.- Espectroscopía de absorción molecular

Es una de las técnicas de uso más generalizado, debido al bajo costo e instrumentación sencilla, debido a su aceptable precisión, este método ha sido aceptado para la determinación total de arsénico. Se basa en la formación de un complejo rojo en presencia de arsénico y dietilditiocarbamato de plata que tiene una máxima absorción a 510 nm. En este caso la ley de Beer es aplicable en un rango de 1 a 20 ug.

Este método será descrito con mayor detalle posteriormente ya que es el que se aplicó en este trabajo.

### 2.5.2.- Técnicas radioquímicas

Las análisis de activación de neutrón son ampliamente utilizados para la determinación de arsénico.

La base para el análisis de activación es la medición de la radiactividad inducida en una muestra como resultado de la irradiación por partículas nucleares (Generalmente neutrones térmicos de un reactor). La ventaja más importantes de los métodos de activación es la alta sensibilidad, que para muchos elementos supera a la de otros métodos en un factor de 100 o más. Para -



este caso se tiene un límite de detección de 0.1 mg

### 2.5.3.- Técnicas electroquímicas

Las titulaciones amperométricas y polarográficas son usadas para la determinación de arsénico.  $Ce^{+4}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $IO_3^-$  y dicloroamina T son usados para los análisis potenciométricos de As. En estas determinaciones es común analizar concentraciones en el rango de 0.02 a 100 mg con error de 1%.

Las técnicas polarográficas y de pulso diferencial polarográfico también son utilizadas para este fin.

### 2.5.4.- Espectroscopía fluorescente de rayos-X

Esta técnica es usada para la determinación de arsénico después de la preconcentración y aislado de muestras de agua.

La relativa sensibilidad después de la preconcentración puede ser en el rango de 20-50 ng/lt. Este método es utilizado en muestras que requieran una simple preparación.

### 2.5.5.- Espectroscopía atómica

Espectroscopía atómica de emisión y atómica de absorción han sido utilizadas para la determinación total de arsénico. Con espectroscopía de emisión se obtiene un límite de detección de 0.1  $\mu\text{g/ml}$  monitorizando a 228.8 nm, generalmente las técnicas de emisión de llama no proveen una sensibilidad adecuada para el análisis de muestras de arsénico.

Para los métodos de absorción atómica existen dos variantes, la primera se basa en la generación de hidruros analizados en quemadores de grafito. El borohidruro de sodio es comúnmente utilizado para la reducción de arsénico y argón para arrastre de la arsina generada. En el segundo método la arsina generada es arrastrada dentro de un tubo de cuarzo calentado con acetileno y aire, en ambos métodos la determinación tiene como paso previo una digestión

de la muestra, los límites de detección son de 1.0 y 0.2 ng respectivamente.

Existen además otros métodos analíticos para la determinación de arsénico o para su separación de las muestras a analizar, entre estas mencionaremos a las técnicas donde se aplica la cromatografía en columna (Resinas de intercambio catiónico), en este caso los arsenicales separados son analizados después por evolución de arsina en método espectroscópico (SDDC). La cromatografía líquida de alta presión (HPLC), métodos generadores de arsina, cromatografía de gases y métodos de espectroscopia de absorción molecular transforman todo el arsénico a su forma inorgánica para su determinación posterior.

## ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

### III.- ASPECTOS TOXICOLÓGICOS

Los usos más comunes del arsénico en la actualidad están enfocados hacia la agricultura, como rodenticida y fungicida, y de esta manera el arsénico -- entra en el ciclo de la cadena alimenticia del hombre.

Se encuentra también presente como impureza en materias primas que el -- hombre utiliza en la elaboración de algún alimento, como en el caso particular de la elaboración de las tortillas que utiliza para el tratamiento de nix tamalización el hidróxido de calcio, materia prima de muy baja calidad de uso industrial en donde el arsénico desde su fuente natural viene asociado a ella.

La intoxicación de arsénico en general, es causada por la ingestión accidental o intencional de compuestos donde el arsénico viene asociados a ellos (Insecticidas, raticidas, pesticidas, etc...).

La dosis tóxica de este metal es muy variable y parece depender de la -- susceptibilidad de cada individuo, de la forma en que el metal se encuentre, del pH del medio, etc...

Las sales solubles de este metal se disocian rápidamente en el ambiente acuoso de las membranas biológicas, facilitando con esto el transporte del -- ion metálico. Ocurre lo contrario o se dificulta más con las sales insolubles del metal, particularmente si se encuentra en un estado polimérico de agregación.

Lo anterior complica el hecho de ajustar una cifra determinada para su -- toxicidad, sin embargo, se han establecido parámetros por estudios de laboratorio para ajustar los valores máximos permitidos en alimentos y agua de consumo humano.

El arsénico tiene predilección por la queratina, y su concentración en --

el pelo y uñas es más elevada que en otros tejidos. El arsénico reacciona con los grupos -SH de ciertas proteínas tisulares y de esta manera interfiere un buen número de sistemas enzimáticos esenciales del metabolismo celular.

Existen en la naturaleza varios compuestos orgánicos e inorgánicos de los que el arsénico forma parte de su estructura, cada uno de ellos representa un gran peligro para el hombre debido a su toxicidad y este depende básicamente de la estructura del compuesto a que este asociado el arsénico.

### 3.1 Formas de presentación

La más tóxica y peligrosa forma del arsénico es la arsina. La arsina es un gas, incoloro y no irritante, que al unirse a la hemoglobina da como resultado una lisis de las células sanguíneas. La causa de la muerte por arsina es debida a una falla renal, debido a que los túbulos renales son bloqueados por productos de la lisis de las células sanguíneas. El tratamiento común por la intoxicación de arsina es una transfusión que remueva por completo el complejo arsina-hemoglobina.

La forma menos tóxica de arsénico inorgánico es de tipo arsenato. El mecanismo de toxicidad del arsenato es formando parte de la fosforilación oxidativa. El arsenato es análogo al fósforo, formando con esto complejos como ---ADP-arsenato, e impidiéndose así los procesos enzimáticos normales de la fosforilación oxidativa.

### 3.2.- Manifestaciones clínicas

Los síntomas de intoxicación aguda por vía bucal son náuseas, vómitos, -diarrea, quemaduras graves de boca y garganta, así como dolores abdominales -intensísimos. A menudo el vómito contiene sangre. Es frecuente el colapso circulatorio, y la muerte puede sobrevénir en pocas horas. En caso de exposición

crónica los primeros signos de intoxicación son debilidad, postración, dolores musculares o trastornos del sistema nervioso, los síntomas gastrointestinales son mínimos.

Entre otros síntomas se encuentran: delirium, general o parcial parálisis, anemia hemolítica, hipotensión, hemorragias, alopecia, incremento de temperatura corporal, neuritis, dermatitis, etc...

Ninguna de las manifestaciones clínicas, ni los datos de laboratorio, son específicos de la intoxicación por arsénico, y el diagnóstico solo se confirma al descubrir la presencia de dicho metal en la orina. A causa de que el arsénico se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, aun en el agua y alimentos, descubrirlo en el pelo y uñas puede no hacer el diagnóstico. En condiciones normales la concentración media de arsénico es de 0.05 mg/100 mg de pelo. Concentraciones superiores a 0.1 mg por 100 mg de pelo indican intoxicación.

Es difícil precisar cual sea la concentración mínima de arsénico en la orina que indique intoxicación. Las personas normales excretan entre 0.01 y 0.06 mg de arsénico por litro de orina, y algunas pueden llegar a eliminar hasta 0.2 mg por litro. Aunque los datos no son precisos, la mayoría de los pacientes con signos de intoxicación por arsénico suelen excretar más de 0.1 mg por litro, poco después de la intoxicación aguda se observan cifras superiores a 1.0 mg por litro

### 3.3.- Tratamiento

Para el tratamiento por intoxicación de arsénico se dispone del compuesto conocido como BAL (British anti-lewisite, 2,3-dimercaptopropanol, dimercaprol), este forma compuestos cíclicos estables y atóxicos, facilitando la rápida eliminación de arsénico por la orina.

El BAL, que originalmente se utilizó como antídoto para el gas de guerra lewisita, fué el compuesto primeramente usado. Su tendencia a combinarse con algunos iones metálicos como arsénico, mercurio, cobalto, níquel, antimonio y oro es tan grande, que es capaz de eliminarlos de los complejos que han formado con las enzimas cuya actividad esta interfiriendo en el organismo. Debido a que la eficacia del BAL se debe en gran parte de la rapidez con que se inicie su administración, debe evitarse cualquier demora al respecto. En caso de intoxicación general grave el BAL se administra en dosis de 5 mg / kg de peso corporal y por vía intramuscular, en solución oleosa al 10% y con benzoato de benzilo al 20%. La dosis única no debe de pasar de 300 mg. Esta dosis se repite cada cuatro horas el primer día y cada seis el segundo. Después se dará -- tres veces al día por varios días, la dosificación se disminuye poco a poco y se suspende unos días después de la intoxicación aguda.

Hay que tomar en cuenta que el BAL se excreta en parte por los riñones y que puede retenerse en concentraciones tóxicas cuando el paciente se encuentra en estado de anuria. Su forma de actuar se describe en la figura 3.

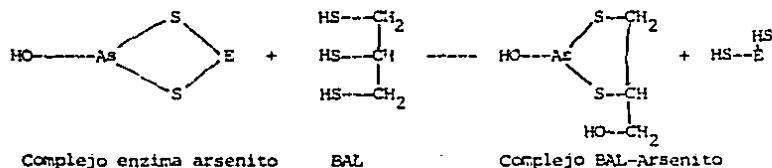


Fig. 3.- Forma de acción de dimercaptopropanol (BAL)

### 3.4.- Toxicidad de arsenicales

Como resultado de una extensiva labor de laboratorio con animales, donde se involucrarán toxicólogos, especialistas en seguridad industrial, médicos industriales, etc... El cuadro 1 describe la toxicidad de los compuestos de arsénico específicamente obtenida en pruebas con animales de laboratorio.

En este cuadro puede apreciarse en términos numéricos de toxicidad que los compuestos arsenicales metilados presentan límites de toxicidad más altos que los arsenicales inorgánicos como el trióxido de arsénico, quedando nuevamente de manifiesto que los procesos biológicos de metilación juegan un importante papel en el proceso de detoxificación.

Como la arsina y el tricloruro de arsénico son gases a temperatura ambiente se anexa en el cuadro 2 información toxicológica por considerar a estos de alto riesgo en la industria.



Cuadro 1.- Dosis tóxicas de compuestos arsénicales

Compuesto	Animal	Ruta	Dosis	Dosificación (mg / kg)	Muerte
Acido Allyl-arsinico	Rata	iv	LD	350	---
Arsacetin	Conejo	iv	LD	550	15 días
Pentóxido de arsénico	Conejo	iv	LD	6.0	3 Días
	Conejo	iv	LD	10.0	5-8 hrs.
Trióxido de arsénico	Ratón	sc	LD	11-13	---
	Rata	sc	LD	8.0	---
	Rata	po	LD <sub>50</sub>	138 ± 13	6-72 hrs.
	Puerco	po	LD <sub>50</sub>	20-39	---
	Puerco	sc	LD	13	---
	Puerco	ip	LD	16	---
	Conejo	po	LD	14-30	---
	Conejo	sc	LD	7-10	---
	Conejo	iv	LD	6.0	---
	Gato	sc	LD	4-7	7-20 hrs.
	Perro	po	LD	30-70	---
	Perro	sc	LD	6.0	---
	Perro	iv	LD	3-5	---
Gallina	po	LD	60-150	---	
Gallina	sc	LD	15	---	
Arsina	Ratón	ip	LD <sub>50</sub>	3.0	---
	Conejo	ip	LD <sub>50</sub>	2.5	---
	Gato	ip	LD <sub>50</sub>	2.0-2.5	---
	Oveja	ip	LD <sub>50</sub>	3.0	---
Acido cacogilico	Puerco	sc	LD	1000	---
	Conejo	sc	LD	300	---
	Conejo	iv	LD	250	---
	Perro	sc	LD	1000	---

Abreviaciones usadas en el cuadro: Dosis letal (LD), Dosis letal media (LD<sub>50</sub>), Intraperitoneal (ip), Intravenosa (iv), Oral (po), subcutáneas (sc), intramuscular (im).

Fuente: Kage Sidney, Ph.d., HANDBOOK OF EMERGENCY OF TOXICOLOGY, Charles C. Thoma, 9-155.

Cuadro 2.- Dosis toxicas de arsenicales gaseosos de importancia industrial.

Compuesto	Animal	Dosis	Concentración mg / lt	Tiempo de exposición	Tiempo de muerte
Tricloruro de arsenico	Ratón	LC	2.5	Continuo	10 min.
	Gato	LC	0.2	20 min.	4 días
Arsina	Ratón	LC <sub>50</sub>	0.025	Continuo	21-24 hr.
	Ratón	LC <sub>50</sub>	0.1	Continuo	50 min.
	Ratón	LC <sub>50</sub>	0.5	Continuo	2.5 min.
	Ratón	LC <sub>50</sub>	1.0	Continuo	1.25 min.
	Gato	LC <sub>50</sub>	0.15	Continuo	20.0 min.
	Gato	LC	0.38-0.94	1 hr.	12-40 min.
	Mono	LC <sub>80</sub>	0.45	15 min.	Varicos días

Abreviaciones usadas en el cuadro: Concentración letal (LC).

Fuente: Kage Sidney, Ph.d., HANDBOOK OF EMERGENCY OF TOXICOLOGY, Charles C.

Thoma, 9-155.

## PARTE EXPERIMENTAL

#### IV.- PARTE EXPERIMENTAL

Evolución y descripción del método para la determinación de arsénico en tortilla.

##### 4.1.- Método analítico general empleado

El método para la determinación de arsénico en tortilla es descrito por Gupta P. K. and Gupta P. K., MICRODETERMINATION OF ARSENIC IN WATER, ESPECTROPHOTOMETRICALLY BY ARSINE-SILVER- DIETHYLDITHIOCARBAMATE-MORPHOLINE- CHLOROFORM SYSTEM, Microchemical Journal, Vol (33): 1986, 243-251. Que se describe como sigue:

##### APARATOS Y REACTIVOS:

- Espectrofotómetro de ultravioleta y visible.
- Tubo de absorción y generador de arsina (Fig. 4).
- Solución estándar de arsénico (1000 ppm): Esta solución es preparada disolviendo 0.6602 gr de óxido arsenioso en el mínimo volumen de NaOH 1 M. Esta solución es acidificada con HCl diluido y el volumen es llevado a 500 ml con agua deionizada.
- Dietilditiocarbamato de plata (SDDC): Se prepara disolviendo SDDC con una base orgánica ( w/v ) en cloroformo, filtrada y almacenada en frasco ámbar. - La preparación de esta solución se describe más adelante.
- Solución de cloruro estannoso al 40%: 21.04 de estaño metálico equivalen a 40 gr de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se disuelven en HCl concentrada hasta 100 ml.
- Solución de yoduro de potasio al 15%: 15.0 gr de KI se disuelven en 100 ml de agua deionizada.
- Solución saturada de acetato de plomo.
- Acido clorhídrico concentrado

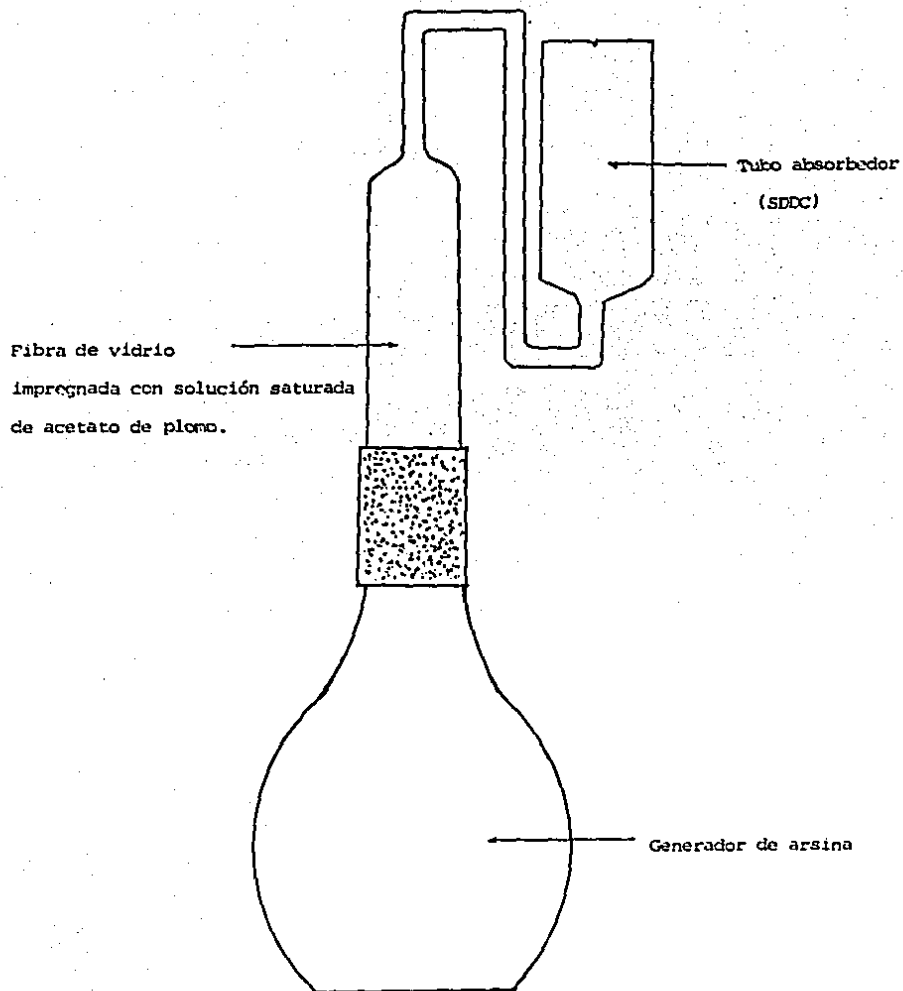


Fig. 4.- Tubo de absorción y generador de arsina.

- Acido nítrico concentrado.
- Acido sulfúrico.
- Zinc granular (Libre de arsénico).

4.2 Ensayos preliminares para la determinación espectrofotométrica de arsénico utilizando el método analítico general.

4.2.1.- Descripción inicial:

Pesando exactamente 20 gr de muestra se adicionan 10 ml de ácido sulfúrico 1:1 (en agua) y 5 ml de ácido nítrico concentrado. La solución es é vapora-da hasta la salida de los vapores de  $SO_3$ . La muestra se enfría a temperatura ambiente y posteriormente se adicionan 25 ml de agua deionizada, nuevamente - se calienta hasta la salida de vapores de  $SO_3$ , después de esto la muestra es enfriada y se lleva el volúmen a 25 ml con agua deionizada. Esta solución es transferida dentro del generador de arsina (Removiéndola toda con agua deionizada si es necesario) que contiene 6.0 ml de ácido clorhídrico 1:1 (en agua), se adicionan posteriormente 2.0 ml de solución de yoduro de potasio al 15%, - se agita para mezclar y se mantiene así por 25 min. Después de transcurrido - este tiempo se adicionan 1.0 ml de solución de cloruro estanoso con agitación durante la adición, esta solución es enfriada en un baño de hielo y adicionan-do 4-5 gr de zinc granular es inmediatamente conectado el tubo absorbedor al generador de arsina.

La arsina liberada es pasada atrá'ez de fibra de vidrio que préviamente se impregnó de solución saturada de acetato de plomo en el tubo absorbedor -- que contiene en el otro extremo 5.0 ml de solución de SDDC y su base orgánica en cloroformo (Ver cuadro 3).

El generador de arsina esta inmerso en un baño de hielo durante todo el transcurso de la reacción, la reacción se continua por 60 min, después de la

adición de zinc, tiempo necesario para que toda la arsina sea liberada.

La solución en el tubo absorbedor es pasada directamente a una celda de medición en el espectrofotómetro. La lectura es realizada contra un blanco a la longitud de onda específica para cada base orgánica (Cuadro 3).

Cuadro 3.- Sistemas cloroformicos-SDDC-base orgánica para la determinación de arsénico

Base orgánica-SDDC en cloroformo.	Abs. máx. (nm)	Coefficiente de extinción molar ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	Estabilidad
0.3% sddc y 1.0% de morfolina en $CHCl_3$	510	13500	72 hr
0.3% SDDC y 0.25% de l-efedrina en $CHCl_3$	515	13650	1 hr
0.5% SDDC en piperidina	535	13860	40 min
0.3% SDDC y 0.5% de piperidina en $CHCl_3$	500	11612	24 hr
0.3% SDDC y 0.5% de cinconidina en $CHCl_3$	510	11463	3 hr
0.3% SDDC y 0.1% de brucina en $CHCl_3$	510	11612	4 hr

Fuente: Gupta P. K. and Gupta P. K. , MICRODETERMINATION OF ARSENIC IN WATER, ESPECTROPHOTOMETRICALLY BY ARSINE-SILVER-DIETHYDITHIOCARBAMATE-MORPHO LINE-CHLOROFORM-SYSTEM, Microchemical Journal, . 01 (33): 1986, 243-251.

El sistema utilizado en este trabajo fué el que emplea 0.3% de SDDC y --- 0.5% de piperidina como base orgánica en cloroformo, preparándose como se describió anteriormente. La figura 5, representa el espectro típico de absorban-- cia del sistema elegido formando el complejo colórico con el arsénico presente en las muestras.

Se realizaron una serie de determinaciones con estándares de arsénico pa-- ra probar la eficacia de la determinación, así como valorar los posibles incon-- venientes de la técnica.

Durante el desarrollo de estas determinaciones se encontró principalmente el siguiente inconveniente:

La generación de arsina en todas las determinaciones se realizaba de una manera muy violenta lo que traía como consecuencia que la solución de SDDC se derramara y evaporara por completo.

#### 4.2.2.- Modificación al equipo y técnica definitiva.

El aparato para la determinación de arsénico es sometido a una segunda mo-- dificación, en la cual, al generador de arsina se le adiciona una conexión la-- teral que posee una laminilla de silicón utilizado en cromatografía de gases, sujeto por un tapón de hule provisto de un orificio para inyección manual de HCl. Esto hace que la generación de hidrógeno, el cual arrastra la arsina di-- suelta y así sea controlada a conveniencia del operador. Además de la conexión lateral al generador de arsina se le provee de agitación interna controlada -- con el fin de que el zinc esté siempre en contacto con todo el material que se vaya a analizar.

En la parte superior del tubo de absorción aparece otra modificación, se trata de un ensanchamiento de este con el fin de romper las burbújas de cloro-- formo que se formen y evitar con este su pérdida por derramamiento.



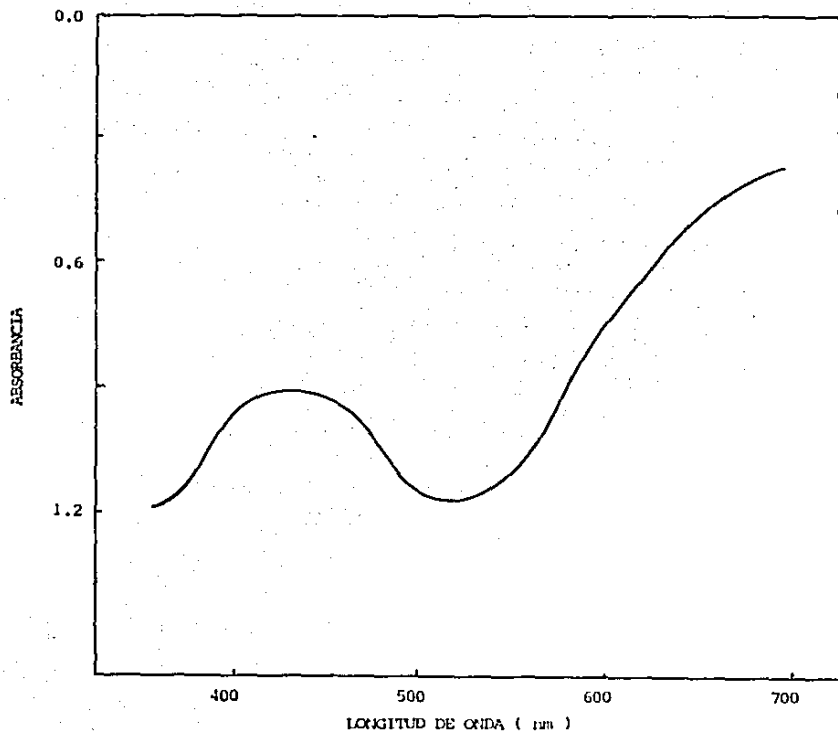


Fig.5.- Espectro de absorción del complejo As-SDEC-piperidina.

La conexión lateral se realiza con el fin de suplir la ausencia de HCl - inicial (Ya que este se elimina para ser inyectado posteriormente), que tiene como función distribuir uniformemente el zinc y evitar que se aglomere en la solución, además de descomponerlo hasta hidrógeno nascente que es el que --- arrastra la arsina disuelta hasta el tubo absorbedor que contiene el sistema cloroformico que reacciona con el arsénico. De esta forma se logra una evolución controlada de arsina en la muestra. El volumen mínimo de cloroformo que se halla evaporado durante la reacción (0.25-0.5 ml), es agregado al finalizar esta.

Otra de las ventajas del uso de la inyección lateral de HCl, es que todo el transcurso de la reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente. La figura 6, ilustra estas modificaciones definitivas.

#### 4.3.- Ensayos preliminares para el tratamiento de la muestra.

Una vez que el método para la determinación fúe dominado por completo se procedió a hacer una serie de ensayos con muestras de tortillas, para lo cual se procedió como sigue:

##### 4.3.1.- Vía húmeda.

Las primeras pruebas se realizaron tratando las muestras como el método lo indica, es decir, con digestión húmeda de la tortilla (Acción directa de ácido sulfúrico y nítrico). Considerando que el arsénico se encuentra en cantidades pequeñas (Trazas), en la tortilla se procedía a pesar exactamente 10 gr de esta para la digestión. Durante el desarrollo del tratamiento, la muestra se comportaba idealmente, sin embargo, cuando el volumen de la solución - se reducía considerablemente se formaba una espuma abundante y muy difícil de controlar, en la mayor parte de las pruebas esta espuma se derramaba del reci

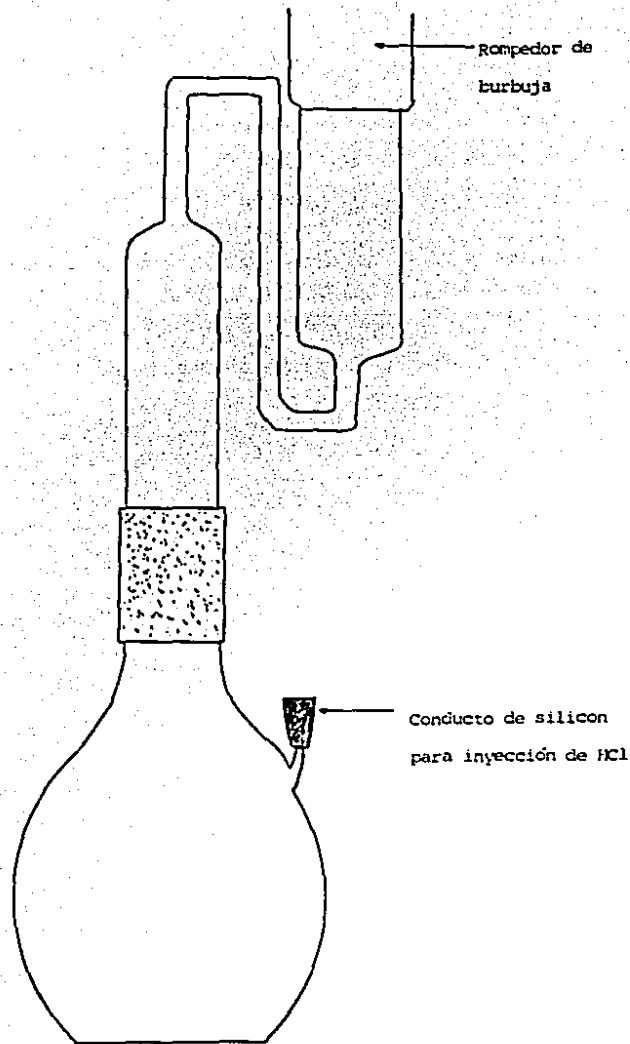


Fig. 6.- Modificación definitiva para generador de arsina y tubo absorbedor.

piente que contenía la muestra haciendo con esto imposible su determinación.

Este mismo tratamiento se probó con adición de un antiespumante. En varias pruebas realizadas se podía controlar la formación de espuma aunque la digestión se tornaba más lenta ya que la muestra se calentaba por periodos cortos y se enfriaba para que la espuma no se formara, sin embargo, en las muestras que se lograba una buena o regular digestión y eran transferidas al generador de arsina, al momento de la adición de zinc (Generación de hidrógeno), esta espuma volvía a aparecer y ahora imposible de controlar una vez puesto el tubo absorbedor, la espuma se mezclaba con la solución de SDDC-piperidina-cloroformo, imposibilitando completamente su lectura.

Lo anterior demostraba la presencia de algún compuesto termorresistente - formador de la espuma en la tortilla complicado de eliminar por este tratamiento.

#### 4.3.2.- Vía seca.

Un segundo tratamiento de la muestra fué la utilización de las cenizas obtenidas en la mufla a una temperatura de 500 a 600 °C por un lapso de tiempo - de 0.5 a 1.0 hr. con lo que se obtenía cenizas blancas que posteriormente eran tratadas para su disolución con ácido sulfúrico y nítrico (Digestión húmeda), en la que no se presentaba en ningún momento el problema de la espuma, varios tratamientos similares comprobaron que con la utilización de las cenizas de la muestra su digestión era muy sencilla y rápida.

Sin embargo, como se mencionó anteriormente el arsénico presenta vaporización rápida a 400 °C en su forma reducida (Como trióxido de arsénico). En condiciones de trabajo en la mufla el CO (Producido por oligo y polisacaridos), - desprendido convierte el interior de la mufla en un ambiente reductor que facilita la conversión del pentóxido de arsénico (Forma más estable), si es que -

así se encuentra en la tortilla, hacia su forma reducida como trióxido de arsénico (Queda fuera de este estudio la forma química en que el arsénico se encuentra en las tortillas como contaminante), que es la forma en que se volatiliza rápidamente a 400 °C.

Aunque la prueba manifiesta su ineficiencia, es importante mencionar que es recomendable trabajar con las cenizas de la muestra para tener un trabajo limpio durante su digestión.

#### 4.3.3.- Modificación vía seca.

Considerando la volatilidad que presenta el arsénico hasta la conversión de cenizas y después de varios estudios con equipos, se ideó uno que asegurara la permanencia del arsénico en las cenizas o en los vapores de combustión que se logren atrapar, el aparato consiste en lo siguiente:

- Una cámara de quemado que en este caso es un tubo de cuarzo con puntas esmeriladas.
- Una conexión con boca esmerilada provista en la parte inferior de un bulbo para condensación de vapores cuando es sumergido en un baño de hielo durante el transcurso de la reacción.
- Un quemador que consiste en un tubo de cristal de diámetro mayor al de la cámara de quemado provisto de una resistencia que lo envuelve totalmente conecta a una fuente de poder para controlar la intensidad del quemado.
- Un termopar de fierro constantan para conocer la temperatura de quemado.
- Una conexión de boca esmerilada para la entrada de aire y/u oxígeno que sirve para generar una atmósfera oxidante forzada, además de arrastrar adecuadamente los vapores y agua generada durante la combustión.
- Una bomba de aire que lo suministra al sistema de una manera continua y homogénea.

La figura 7 representa gráficamente al sistema antes descrito.

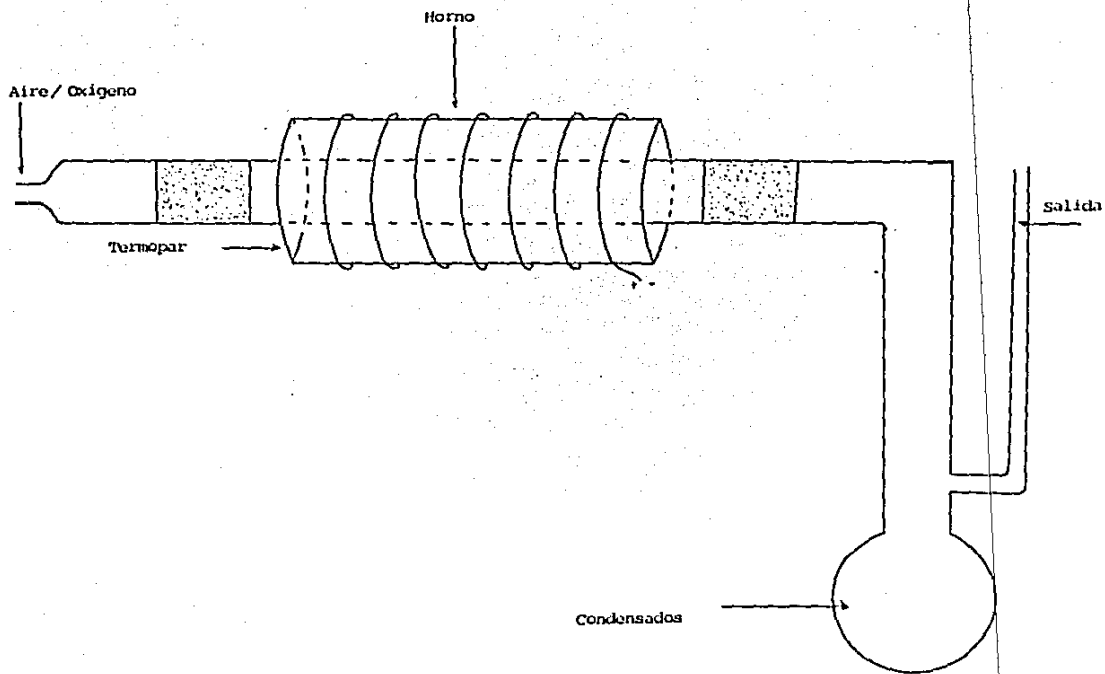


Fig. 7.- Sistema de quemado en atmosfera oxidante.

Las determinaciones realizadas por este método gastaron cada vez un peso aproximado de 30 gr. que es el peso promedio de una tortilla normal, además de ser éste el peso o cantidad de muestra que permite determinar este sistema por análisis ya que es la capacidad del quemador.

Las siguientes pruebas se realizaron bajo estas condiciones:

21.69 gr. de tortilla más 0.02 mg. de arsénico adicionados. La tortilla y el estandar son secados por media hora a 80 °C y colocados en la cámara de combustión.

La muestra una vez colocada en la cámara de combustión es quemada con ayuda del horno a una temperatura de 300 °C (Medida con el termopar), con un flujo de aire de 1.0 lt/min, el quemado se termina cuando la muestra de tortilla está completamente carbonizada de tal manera que por el tubo de escape no salga más CO visible en este momento se para el quemado y se deja enfriar. Se quita el horno y se desconecta el flujo de aire para cambiarlo por oxígeno con un flujo de 0.5 lt/min, ya conectado el oxígeno la muestra es calentada con un mechero Fisher hasta obtener cenizas completamente blancas, en este momento se detiene el quemado y se determina por separado el contenido de arsénico en las cenizas y en los vapores condensados (Durante todo el tratamiento de la muestra el bulbo de salida siempre esta enfriado para condensar los vapores).

La determinación de arsénico se realiza por el método que ya ha sido descrito con anterioridad. El tubo y el bulbo de los condensados es lavado con una solución de hidróxido de sodio, ya que se le fija un material insoluble en agua producto de la combustión de la tortilla.

Los resultados obtenidos por este método son descrito en el cuadro 4.

Cuadro 4.- Porcentajes de recuperación en cenizas y condensados para la modificación vía seca.

mg. añadidos	mg. en cenizas	mg. condensados	% recuperación
0.02	0.012	0.002	70.0
0.02	0.0135	0.0023	79.0
0.02	0.0156	0.0024	90.0
0.02	0.0163	0.0019	91.0
0.02	0.0161	0.00205	90.75
0.02	0.0162	0.0021	91.5

Nuevamente era notoria la pérdida de arsénico en alguna parte del proceso, analizando el proceso solamente dos parámetros podían involucrarse en la pérdida del arsénico y estos eran:

- a).- El flujo de aire y/ u oxígeno eran demasiado fuertes, ocasionando con esto un posible arrastre del arsénico durante el quemado de la muestra y...
- b).- Una vez obtenidas las cenizas estas atrapaban el arsénico en cristales haciendo difícil su liberación durante la medición, disminuyendo probablemente la lectura de absorbancia correspondiente a la cantidad de arsénico real en la muestra.

La primera opción fue modificada quedando las siguientes condiciones:

- Flujo de aire: 0.5 lt/min.
- Flujo de oxígeno: 0.25 lt/min.



Los resultados de esta modificación se ilustran en el cuadro 5.

Cuadro 5.- Resultados por modificación de flujos de oxidante (Aire/Oxígeno).

mg. añadidos	mg. cenizas	mg. condensados	% recuperación
0.02	0.0183	0.00025*	91.5
0.02	0.0181	0.00093	95.15
0.02	0.0180	0.00064*	93.2
0.02	0.0189	0.0	94.5
0.02	0.01844	0.0006*	95.2

\* Estos valores se encuentran dentro del rango de error del aparato por lo que pueden despreciarse y considerarse como cero.

Los valores obtenidos reflejan la importancia del control de flujo, demuestra con esto que por arrastre el arsénico era depositado en el bulbo donde se condensaban los vapores, sin embargo, el porcentaje de recuperación es todavía bajo para la cantidad de arsénico añadido. La opción restante es probar si con la digestión de las cenizas el valor del arsénico en esta aumenta.

Esta opción es probada y los resultados se reflejan en el cuadro 6.

Cuadro 6.- Resultado de modificación con digestión de cenizas

mg. añadidos	mg. cenizas	mg. condensados	% recuperación
0.02	0.01974	0.0	98.7
0.02	0.0210	0.0002*	106.0
0.02	0.01895	0.0002*	94.8
0.02	0.01988	0.0	99.4
0.02	0.0201	0.0	100.5

\* Rango de error del aparato.

Los resultados demuestran la necesidad de la digestión de las cenizas ya que los resultados de recuperación así lo demuestran.

#### 4.4.- Técnica definitiva del tratamiento de muestra.

Con este último experimento queda generalizado el método de análisis para dar paso al estudio que se le hace en la tortilla a este metal. El método ya generalizado se describe como sigue y es el que se aplica en adelante:

Pesando 30 gr. de tortilla (Peso promedio de una tortilla completa), es colocado en la cámara de combustión, donde es carbonizada por completo con -- ayuda de aire que es pasado por el tubo con una bomba que lo suministra a una velocidad de 0.5 lt/min. La temperatura alcanzada durante esta operación es de aproximadamente 300 °C (Temperatura final), esta temperatura es registrada por medio de un termopar de fierro constantano colocado en la cámara de com--

bustión. Una vez que este proceso ha terminado el flujo de aire es cambiado - por flujo de oxígeno a una velocidad de 0.25 lt/min. y la tortilla carbonizada es llevada hasta cenizas con ayuda de un mechero Fisher. Es importante mencionar que durante toda esta operación ya no es necesario conectar el tubo de los condensados ya que según los resultados obtenidos no hay pérdidas aparentes de arsénico por volatilización por lo que la salida de la cámara de combustión solo lleva una varilla de escape con punta esmerilada (Fig. 8).

Las cenizas obtenidas son pasadas a digestión húmeda con adición de 10 ml de ácido sulfúrico 1:1 (en agua) y 5 ml de ácido nítrico concentrado (Asegura permanencia de arsénico +5), la digestión termina con la salida de los vapores intensos de  $SO_3$ . La muestra es enfriada a temperatura ambiente y transferida al generador de arsina (Removiéndola con agua deionizada), se adiciona posteriormente 2.0 ml de yoduro potásico al 15.0%, se agita esta solución por 25 min, transcurrido este tiempo se adiciona 1.0 ml de cloruro estannoso con agitación interna durante la adición, se adicionan además 4-5 gr. de zinc granular e inmediatamente es conectado el tubo absorbedor al generador de arsina.

La arsina liberada es pasada a través de fibra de vidrio impregnada de acetato de plomo saturado. La arsina continúa su paso y burbujea en una solución de SDDC y su base orgánica en cloroformo (Ver cuadro 3). Durante todo el transcurso de la reacción es inyectado HCl concentrado en el generador de arsina para que la evolución de esta sea controlada, además de tener siempre agitación interna constante.

La solución cloroformica, originalmente de 5 ml. es ajustada nuevamente a este volumen con cloroformo para recuperar el evaporado durante la reacción, posteriormente es filtrada a través de fibra de vidrio y medida a 510 nm. contra un blanco.

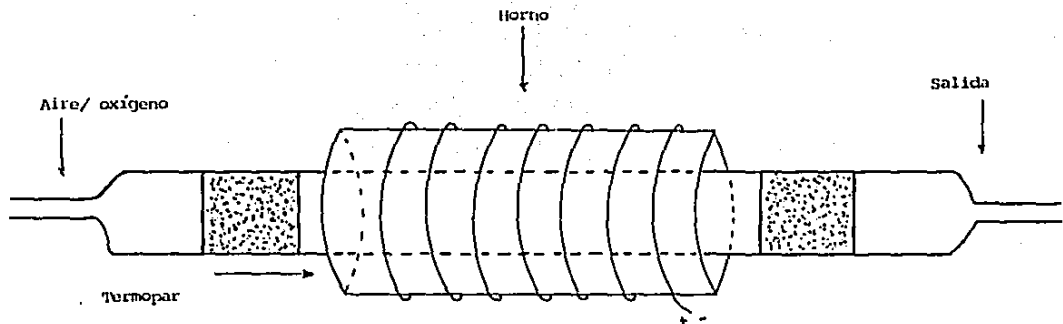


Fig. 8.- Sistema definitivo de quemado.

## RESULTADOS

## V.- RESULTADOS

### 5.1.- Conceptos básicos.

Algunos conceptos estadísticos son aplicados en la siguiente serie de pruebas y estos incluyen a:

- MEDIA: La media es una medida del valor central que da información más precisa, y alrededor de la cual se distribuyen las observaciones individuales. Su valor numérico se obtiene calculando el promedio aritmético de los valores obtenidos de todos los individuos en estudio.
- DESVIACION ESTANDAR: Su valor se expresa de un modo absoluto y en las mismas unidades que aquellas que se utilizan para medir las observaciones individuales en la población y establecer las clases. Su valor indica el valor absoluto que en promedio se desvían los datos individuales de una población, más o menos, de la media de dicha población.

Una desviación estandar de poco valor absoluto indica que la dispersión de la población alrededor de la media es pequeña, es decir, que en general la intensidad del carácter considerado en los individuos que forman la población difiere poco del promedio y viceversa. Su forma de cálculo es la siguiente:

$$DE = \sqrt{\frac{\sum(X-X)^2}{n-1}}$$

- DESVIACION ESTANDAR RELATIVA: Se define como la relación entre la desviación estandar y la media, expresada en porcentaje. En general la desviación estandar relativa informa sobre la variación o uniformidad de poblaciones o muestras, se utiliza cuando se comparan diferentes poblaciones o diferentes muestras, considerándose más variable aquella cuyo valor sea mayor.

### 5.2.- Curva de calibración.

Para ajustar los datos de la curva de calibración se utilizó el método de mínimos cuadrados, de manera que la variable dependiente sea una función line-

al de la variable independiente. Este método reduce a un mínimo la varianza de los datos con respecto a la línea y, por lo tanto, representa el lugar más probable para ésta.

La figura 9, representa la curva de calibración graficándose, absorbancia contra miligramos de arsénico añadidos.

Los valores de correlación, pendiente e intersección obtenidos por el método de mínimos cuadrados son los siguientes:

CORRELACION: 0.9999

PENDIENTE: 26.1839

INTERSECCION: -0.0046

Los valores para conocer concentraciones en los siguientes estudios son obtenidos a partir de estos datos. El valor máximo en la curva representa el límite superior ( 25 ug. ), ya que después de este los valores poseen variaciones considerables respecto a la línea recta.

5.3.- Resultados de eficiencia y seguridad del método.

Los siguientes son estudios realizados para comprobar la eficiencia y confiabilidad del método. Añadiendo cantidades conocidas de arsénico en repetidas ocasiones para conocer de manera estadística el comportamiento de los resultados y poder con esto deducir la confiabilidad o seguridad del método o ajustarnos a la respuesta del mismo.

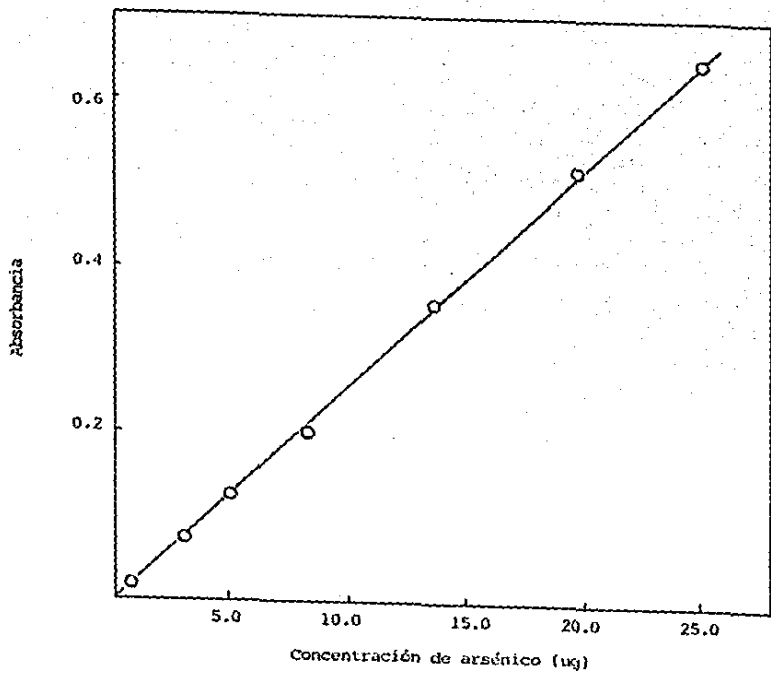


Fig. 9.- Curva de calibración para el método empleado.



El primero de esta serie incluye 5.0 gr. de tortilla con adición de 0.001 mg. de arsénico añadido cada vez, los resultados son presentados en el cuadro 7, incluyéndose en cada uno la media, desviación estandar y desviación estandar relativa.

Cuadro 7.- Primera serie: 5.0 gr. de tortilla más 0.001 mg. de arsénico añadido.

Numero	Absorbancia	mg. recuperados	% de recuperación
1	0.02	0.000939	93.9
2	0.02	0.000939	93.9
3	0.027	0.001206	120.7
4	0.025	0.001130	113.0
5	0.016	0.0007866	78.7
6	0.023	0.001053	105.4
<p>Media: 100.94  Desviación estandar: 15.1645  Desviación estandar relativa: 15.0233</p>			

Cuadro 8.- Segunda serie: 7.0 gr. de tortilla más 0.003 mg. de arsénico añadido.

Numero	Absorbancia	mg. recuperados	% de recuperación
1	0.08	0.00323	107.7
2	0.08	0.00323	107.7
3	0.08	0.00323	107.7
4	0.073	0.002963	98.8
5	0.085	0.00342	114.0
6	0.072	0.00293	97.6
Media: 105.6 Desviación estandar: 6.269 Desviación estandar relativa: 5.94			

Cuadro 9.- Tercera serie: 7.0 gr. de tortilla más 0.005 mg. de arsénico añadido.

Numero	Absorbancia	mg. recuperados	% de recuperación
1	0.125	0.00495	99.0
2	0.115	0.004567	91.4
3	0.129	0.005102	102.5
4	0.129	0.005102	102.5
5	0.120	0.00476	95.2
6	0.126	0.004987	99.8
Media: 98.224 Desviación estandar: 4.237 Desviación estandar relativa: 4.313			

5.4.- Prueba del método con muestras de estados de la República Mexicana.

Las siguientes determinaciones fueron realizadas a muestras de tortillas - de algunas partes de la República Mexicana a manera de sondeo general, de ningún modo los resultados obtenidos son representativos de la población de donde se tomó ya que no se debe perder de vista que aunque es una empresa grande la tortillera, esta se sigue llevando a cabo de manera rudimentaria hasta la fecha. El cuadro 10 tiene los resultados de esta prueba.

Cuadro 10.- Muestras analizadas.

Ciudad	Estado	Peso	Absorbancia	Concentración (ppm)
Cuernavaca	Mor.	30.075	0.03	0.044
Culiacón	Sin.	20.045	0.025	0.057
Irapuato	Gto.	28.9578	0.04	0.06
Guadalajara	Jal.	24.1422	0.024	0.045
Manzanillo	Col.	20.1878	0.020	0.047
Oaxaca	Oax.	28.5675	0.017	0.029
Tepic	Nay.	31.525	0.040	0.054
Tlaxolula	Oax.	27.2865	0.019	0.033
Uruapan	Mich.	24.6573	0.021	0.04
Yllarta	Jal.	30.453	0.030	0.044

## CONCLUSIONES

## VI.- CONCLUSIONES

1.- Los flujos necesarios de aire y oxígeno para mantener una atmósfera oxidante y evitar la pérdida de arsénico por arrastre son los siguientes:

a).- Flujo de aire: 0.5 lt/min.

b).- Flujo de oxígeno: 0.25 lt/min.

2.- Una vez terminado el tratamiento que la muestra recibe en la cámara de combustión y se obtienen las cenizas, estas deben ser digeridas en medio ácido para liberar el arsénico que posiblemente quede atrapado en los cristales de la ceniza obtenida.

3.- Es muy importante cerciorarse que durante la digestión, todo el ácido nítrico adicionado sea consumido durante esta, ya que de otra manera cuando el producto de la digestión es adicionado al generador de arsina se libera óxido nítrico que reacciona con la arsina liberada convirtiéndola en trióxido de arsénico que no reacciona con la solución clorofórmica de SDDC.

La presencia de un anillo de color amarillo intenso en la salida del tubo absorbedor es característico de la presencia de ácido nítrico residual de la digestión.

4.- Las posibles causas de error en el método son las siguientes:

a).- Error debido a interferencia de ácido sulfídrico:  $H_2S$  liberado durante la generación de arsina, parece reaccionar con la solución de SDDC y formar también una coloración rojiza que absorbe a la misma longitud de onda que el complejo As-SDDC. Este problema es algo difícil de controlar pero puede detectarse cuando la fibra de vidrio impregnada con solución saturada de acetato de plomo se impregna de una coloración negra intensa debido a la presencia de ácido sulfídrico.

Otra manera de identificarlo es observando la forma del espectro de absorción, este y el del complejo As-SDDC son completamente diferentes.

La figura 10 muestra un espectro típico de interferencia con  $H_2S$ , puede observarse la absorción que tiene a 510 nm.

b).- Error debido al ajuste de volumen: Es importante siempre ajustar el volumen de la solución clorofórmica de SDDC al original inicial de 5.0 ml, ya que de otra forma se concentrará más el color dando cantidades mayores de arsénico que las reales.

c).- Error debido a turbidez: Durante el transcurso de la evolución de arsina, la solución clorofórmica puede adquirir turbidez durante este tiempo y si esta solución no es filtrada al finalizar el período de reacción, la absorbancia encontrada se debiera exclusivamente a la turbidez presentada en la solución.

Los espectros en este caso son completamente iguales por lo que si no se toma en cuenta este punto será difícil pensar en alguna causa de error.

5.- Considerando los valores encontrados de desviación estandar relativa (DER) de 15.02%, 5.94% y 4.31% con adición de arsénico de 0.001, 0.003 y 0.005 mg. - respectivamente, se observa una disminución considerable de la disparidad de los valores obtenidos y esto lógicamente se debe a que se acerca a un rango de medida más confiable.

El valor de DER de 15.02% obtenido por adición de 0.001 mg. de arsénico - representa, aunque alto, un valor normal ya que estas mediciones se encuentran en el límite de detección por lo que dificulta más su determinación, los siguientes valores encontrados de DER representan valores aceptables y confiables - en ese rango, con mayor repetibilidad y mayor seguridad en la medición.

6.- Como se puede observar los valores encontrados de concentración en las tortillas analizadas son muy pequeños, sin embargo, los valores están siendo medidos dentro del límite de detección por lo que se puede encontrar allí una desviación estandar relativa de 15.02% lo que hace imprecisa la determinación.

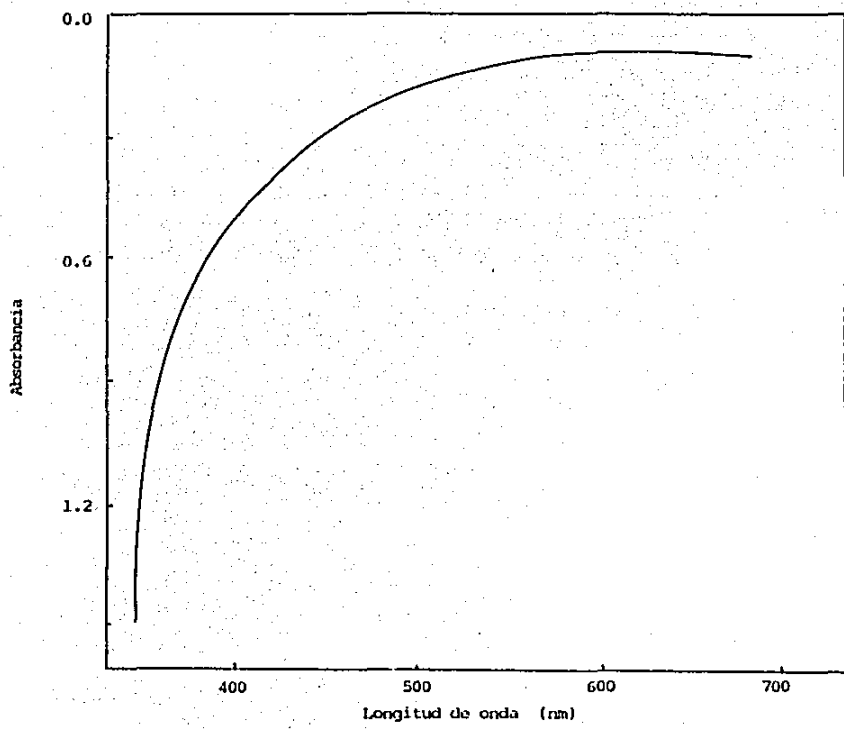


Fig. 10.- Espectro típico de interferencia por H<sub>2</sub>S



Se pueden llevar los valores a un rango de medición más preciso analizando mayor cantidad de muestra ( por ej. 100 gr.), o en este caso repetidas porciones de 20-30 gr. son quemadas y coleccionadas en el generador de arsina o aumentando la capacidad del quemador diseñando otro de mayor tamaño.

Como se había mencionado anteriormente, los valores encontrados de arsénico en las tortillas analizadas no son representativas de la población, sin embargo, es muy importante señalar que aunque no hayan aparecido cantidades peligrosas de este metal, se debe tener un control constante, tanto en la materia prima como del producto terminado ya que es de consumo generalizado en el país.

## RESUMEN

## VII.- RESUMEN

Se desarrolló un método analítico para la determinación de arsénico en tortilla. La determinación se realiza espectrofotométricamente por formación del complejo rojo formado por arsénico y dietilditiocarbamato de plata en solución cloroformica.

El equipo requerido para la determinación de arsénico consta de un generador de arsina y un tubo absorbedor. La desventaja de este equipo es la brusquedad con que la arsina es liberada provocando con esto la pérdida casi total de la solución de cloroformo que recibe arsina arrastrada, lo anterior modifica al equipo en el generador y tubo absorbedor. Una conexión lateral para la inyección adecuada de HCl que controla la evolución de arsina y un ensanchamiento en la salida del tubo absorbedor que rompe la burbuja de cloroformo evitando que evapore, respectivamente.

El tratamiento que recibe la muestra para ser analizada con el equipo anterior es especial, la muestra debe ser tratada por digestión para poder liberar o dejar expuesto el arsénico presente en ella. Las dos opciones que existen en este caso son: Digestión húmeda o seca. La primera de ellas no es posible llevarla a cabo en este muestra ya que durante la digestión o después de ella en el generador de arsina presenta una espuma difícil de controlar, aún con la presencia de antiespumantes, la segunda presenta la desventaja que a temperaturas de trabajo de la mufla se alcanzan temperaturas superiores a 500 °C, temperatura a la cual el arsénico presenta volatilidad manifiesta, sin embargo, las cenizas obtenidas son de fácil manejo. Las condiciones reductoras de la mufla provocan la conversión de As (+5) hacia As (+3) que presen-

ta esta volatilidad.

Se elabora después de varias modificaciones un equipo de digestión seca en una atmósfera oxidante que asegura la permanencia del arsénico en la muestra. Consiste en un tubo de cuarzo donde es depositada la muestra, carbonizada con ayuda de un horno exterior con flujo de aire como oxidante y controlada la temperatura con un termopar, el flujo de aire es cambiado y reemplazado por oxígeno, se elimina el horno y continua el quemado hasta cenizas con ayuda de un mechero Fisher. Los flujos de aire y oxígeno para un buen quemado y evitar pérdidas por arrastre: 0.5 y 0.25 lt/min son los adecuados.

Colocada la muestra en el generador y analizada para su cuantificación, gasta un tiempo aproximado a 1.0 hr. Se realizaron corridas de estándares para validar el método, encontrándose desviaciones estándar relativas para --- 0.001 mg, 0.003 mg y 0.005 mg añadidos en muestras tratadas de 15.023, 5.94 y 4.13 respectivamente. Estas desviaciones y sobre todo la de 15.023 son muy lógicas ya que las cantidades analizadas son muy pequeñas (Trazas) y llevan varios pasos de tratamiento (Pérdidas), además se encuentran en los límites de detección, según nuestra curva de calibración.

Se realizaron algunos análisis de muestras de tortillas de algunas ciudades de la República Mexicana, encontrándose según peso de muestra (Capacidad del quemador) cantidades que están en el límite de detección con un valor de desviación estándar relativa de 15.023, por lo que se recomienda aumentar la capacidad del quemador o en su defecto quemar varias porciones ( 3 ó 4 ) y coleccionarias en el generador para su posterior análisis.

## BIBLIOGRAFIA

### VIII.- BIBLIOGRAFIA

- P.K. Gupta and P.K. Gupta, MICRODETERMINATION OF ARSENIC IN WATER, SPECTROPHOTOMETRICALLY BY ARSINE-DIETHYLDITHIOCARBAMATE-MORPHOLINE-CHLOROFORM SYSTEM, Microchemical Journal, Vol (33): 1986, 243-251
- Nancy V. Lemmo, ASSESSMENT OF THE CHEMICAL AND BIOLOGICAL SIGNIFICANCE OF ARSENICAL COMPOUNDS IN A HEAVILY CONTAMINATED WATERSHED. PART. I. THE FATE AND SPECIATION OF ARSENICAL COMPOUNDS IN AQUATIC ENVIRONMENTS, Journal Environ. Sci. Health, Vol (3): 1983, 335-387.
- J.B. Willis, DETERMINATION OF LEAD AND OTHER HEAVY METALS IN URINE BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY, Analytical Chemistry, Vol (34): May, 1962, 614-617.
- Stanley C. Elliot and Loper R. Bobby, IMPROVED ABSORPTION FOR ARSENIC DETERMINATION, Analytical Chemistry, Vol (46): December 1974, 2256-2257.
- J.L. Mo, SOLVENT EXTRACTION OF DITHIOCARBAMATE COMPLEX AND BACK-EXTRACTION WITH MERCURY (II) FOR DETERMINATION OF TRACE METALS IN SEA WATER BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY, Analytical Chemistry, Vol (54): 1982, 2535-2539.
- Shaikh U. Ali and Tallman E. Dennis, DETERMINATION OF SUBMICROGRAM PER LITER QUANTITIES OF ARSENIC IN WATER BY ARSINE GENERATION FOLLOWED BY GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY, Analytical Chemistry, Vol (49): July 1977, 1093-1099.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- Coddington Kent, A REVIEW OF ARSENICALS IN BIOLOGY, Toxicological and Environmental Chemistry, Vol (11): 1986, 281-290.
- Reyes castañeda, Pedro, BIOESTADISTICA APLICADA, Primera edición, México, -- Trillas, 1985.
- Keith Van Wagen, Stanley, DETERMINATION OF ARSENIC AND THE METABOLITES OF -- ARSENIC BY KINETICALLY CONTROLLED HIDRIDE GENERATION AND ATOMIZATION, A thesis submitted to the faculty of the department of pharmacology and toxicology, University of Arizona, 1986.
- SARH, LEGISLACION RELATIVA AL AGUA Y SU CONTAMINACION, Subsecretaría de planeación, Dirección General de Protección y Ordenación Ecológica, 1975.