



00550  
7

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"EVALUACION DE METODOLOGIAS ANALITICAS  
PARA LA DETERMINACION DE ARSENICO EN  
MUESTRAS SOLIDAS AMBIENTALES"

**T E S I S**

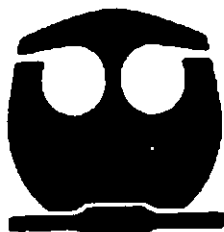
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS

P R E S E N T A :

**MARIA TERESA DE JESUS RODRIGUEZ SALAZAR**

ASESORA: DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK



MEXICO, D.F.,

2001

295953



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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 esta 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.

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	<i>Dr. Alain Quéré Thorent</i>	(Fac. de Química, U.N.A.M.)
VOCAL	<i>Dra. Luz Elena Vera Avila</i>	(Fac. de Química, U.N.A.M.)
SECRETARIO	<i>Dra. Ofelia Morton Bermea</i>	(Instituto de Geofísica, U.N.A.M.)
PRIMER SUPLENTE	<i>Dra. Liliana Saldivar Osorio</i>	(Fac. de Química, U.N.A.M.)
SEGUNDO SUPLENTE	<i>Dra. Aurora Armienta Hernández</i>	(Instituto de Geofísica, U.N.A.M.)

### LUGAR DONDE SE DESARROLLO EL TRABAJO:

*Laboratorio de Métodos de Separación Inorgánicos (113), Departamento de Química Analítica, División de Estudios de Posgrado, Fac. de Química, Universidad Nacional Autónoma de México*

ASESORA:

  
*Dra. Josefina de Gyves Marciniak*

SUSTENTANTE:

  
*L.Q.I. Maria Teresa de Jesús Rodríguez Salazar*

MEXICO, D.F. 2001.-

## **AGRADECIMIENTOS ESPECIALES**

- *A los Integrantes del Jurado*, por el tiempo dedicado a la revisión de la tesis y sus valiosas observaciones para reforzar mis conocimientos y contribuir a mejorar el contenido del presente documento. Todo esto con el único objetivo de plasmar por escrito los resultados de un trabajo de investigación que sea útil a la comunidad científica.
  
- A las siguientes instituciones por el apoyo económico otorgado para la obtención y difusión de los resultados obtenidos:
  - ◊ Facultad de Química, U.N.A.M.
  - ◊ Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
    - Proyecto CONACyT 1015-PA      Responsable: Dra. Luz Elena Vera Avila (U.N.A.M., México)
    - Proyecto CONACyT J32490-U      Responsable: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel G.  
(U.N.A.M., México)
  - ◊ Comunidad Económica Europea
    - Proyecto CEE 152      Responsables: Dra. Josefina de Gyves M. (U.N.A.M., México)  
Prof. Mamoun Muhammed (KTH, Suecia)  
Prof. Dr. D. Manuel Valiente M. (U.A.B., España)
  - ◊ Dirección General de Asuntos del Personal Académico, U.N.A.M.
    - Proyecto DGAP IN106000      Responsable: Dra. Josefina de Gyves M. (U.N.A.M., México)
  
- La difusión del trabajo experimental de la tesis se ha presentado en los siguientes congresos:
  - ◊ XXXVI Congreso Mexicano de Química (a realizarse en Ixtapa, Guerrero, México; 9 - 13 de septiembre del 2001)
  - ◊ Sixth Rio Symposium (Santiago, Chile; 3 - 9 de diciembre del 2000)
  - ◊ Fifth Rio Symposium (Cancún, Quintana Roo, México; 4 -10 de octubre de 1998)
  - ◊ Euroanalysis 10 (Basilea, Suiza; 6 - 11 de septiembre de 1998)
  - ◊ V Congreso Químico de América del Norte (Cancún, Quintana Roo, México; 11-15 de noviembre de 1997)

## AGRADECIMIENTOS

- Agilent Technologies México / CENAM  
Cd. México, D.F. / Querétaro, Querétaro (México)  
*M. en C. Juan C. López F. y Q.F.B. José L. Gómez B. / Quím. Rocío Arvizu Torres*
- COMAPA / Planta Tratadora de Aguas Residuales  
Nuevo Laredo, Tamaulipas (México)  
*Q.F.B. Marisela Flores E. / Ing. Gustavo González*
- Laboratorio de Fluorescencia de rayos X  
Instituto de Geología, U.N.A.M.  
Cd. México, D.F.  
*Q. Rufino Lozano S.C.*
- Unidad de Espectrofotometría / Unidad de Muestreo  
Laboratorio Ambiental de Tamaulipas  
Cd. Victoria, Tamaulipas (México)  
*M. en C. Elia Cota Glz., Q.F.B. Ma. del Carmen Cortéz P. y L.C.E. Imelda Gómez C. / Q.F.B. Federico García P.*
- Perkin Elmer de México, S.A.  
Cd. México, D.F.  
*Ing. Pablo A. Martínez S.*
- Sedil Instrumentación  
Cd. México, D.F.  
*Fís. Ramiro B. Orduña M.*
- Laboratorio de Bioquímica Clínica (209)  
Depto. de Biología, F.Q., U.N.A.M.  
*Dr. José Pedraza Ch., M. en C. Omar N. Medina C. y C. Lourdes Sato*
- Laboratorio de Fluorescencia de Rayos-X  
USAI, DEPg., F.Q., U.N.A.M.  
Cd. México, D.F.  
*Dr. Alain Queré Th., M. en C. Juan P. Bernal U., M. en C. Patricia Altuzar C. y Q. A. Alejandra Sandoval F.*
- Laboratorio de Métodos de Separación Inorgánicos (113)  
D.Q.A., DEPg., F.Q., U.N.A.M.  
Cd. México, D.F.  
*M. en C. Ma. Elena Nuñez G., M. en C. Ma. de Lourdes Ballinas C. y Dr. Julio C. Aguilar C.*
- Laboratorio de Rayos-X  
D.Q.A., DEPg., F.Q., U.N.A.M.  
Cd. México, D.F.  
*M. en C. Ma. Asunción Castellanos R. y Q. Beatriz Gómez Looh*
- U.A.B. / Maestría en Ciencias de la Salud, U.A.Z.  
Barcelona, España / Zacatecas, México  
*L.C.A. Anna Florensa B. y L.C.A. Cristina Peña P. / Dr. Pascual García Z. y Dr. Rodolfo García Z.*

## DEDICATORIAS

*Con todo mi cariño, respeto y admiración,*

*dedico sinceramente esta tesis a:*

- *Mi Dios*, fuente de todo lo bueno (...y las lecciones aprendidas también...) que he recibido y disfrutado en mis "...?..." años de vida.

- *Mi "apá" Ricardo Rodríguez García y mi "amá" Olga Salazar de Rodríguez*, ustedes saben todo lo que significan para mí, y si no se habían dado cuenta este es el momento para decirlo y demostrarlo una vez más: ¡LOS QUIERO MUCHO!. Gracias por escucharme y tolerarme. Cada palabra de apoyo pronunciada por ustedes no tiene precio.

Y para los que tienen la oportunidad de leer esta parte de la tesis: mis virtudes y habilidades se las debo exclusivamente a mis padres (mis defectos se los debo a mi entorno).

- *Mi familia: Perlita ("la bojo"), Yesy y J. Angel, Alejandra y Junior*, "queridísimos" hermanitos y cuñados: esta vez no los regañaré, al contrario, les diré que aunque no lo demuestre los quiero y los extraño en el D.F., y aunque a veces me queje yo sería feliz si mi familia y trabajo estuvieran en el mismo lugar.

- *Nuestras alegrías: Valery, Eddy, Danny, Pepito y Junitor*, espero que cuando ya sepan leer les guste esta parte que su tía "Teté" les dedica (y a los que faltan por llegar también!!!). Que siempre conserven esa sonrisa en sus labios y esa espontaneidad que caracteriza a los niños y que nos hace tan feliz a los adultos.

- *Mi "güelita" Panchita y ti@s queridos* (especialmente Esther, "Muñe", Beto y Checo), gracias por estar junto a mis padres.

- *Dra. Josefina de Gyves Marciniak*, mi jefa, tutora, y espero que a pesar de todo lo que hemos pasado, casi mi familia. Viéndolo bien, esta página además de “dedicatorias” debería llamarse también “agradecimientos por su tolerancia” (espero que en la siguiente etapa no “descomponga” lo que hasta el momento llevamos de la tesis.....). ¡Ah! y una de las principales responsables de mi presencia en el D.F.

- *Personal Académico y Administrativo del D.Q.A. y de la biblioteca de la DEPg., F.Q., U.N.A.M.*, quienes colaboran para que mis actividades, la mayor de las veces, se desarrollen con rapidez y sin problemas, además de brindarme un agradable ambiente de trabajo (...bueno, la perfección no existe...).

- *Profesores y jefes de toda mi vida escolar y laboral*, quienes me han enseñado mucho más de lo que los libros y las normas dicen. Prefiero omitir nombres dando su justo lugar a cada uno de ustedes. Aquí incluyo a la F.C.Q. de la U.A.N.L.!!! Además, desafortunadamente muchos no podrán tener esta tesis en sus manos.

- *Conocid@s, vecin@s, compañer@s, colegas, cuates, paisan@s (Tamaulipas), amig@s, y otros lazos en mi vida (formación escolar, química, locución, danza, lugares de residencia, etc...)*, al igual que con los profesores prefiero no decir nombres, solo sepan que me he dado cuenta que mi mente y mi corazón son capaces de tener siempre un espacio disponible para todos ustedes y sus demostraciones de afecto (para corresponderles a cada uno, me gustaría entregarles un ejemplar de mi tesis con una dedicatoria especial, pero prefiero saber quien está dispuesto a conservarlo...seguro uno está destinado para mis “chicotitos”...).

- *Mis amores cibernéticos, secretos y... otros...*, la dosis necesaria de ilusión y ...algo más!!!

- *Seres queridos ya en otro mundo.*

Finalmente, gracias a todos por su apoyo y sus críticas constructivas en cada aspecto de mi vida. Esto fortalece mi espíritu e incrementa el deseo de dar lo mejor de mí en cada camino que recorro (aunque soy algo lenta para llegar a la meta, ¿verdad?).

*Mayté Rodríguez Salazar (Agosto-2001)*

# **INDICE**

	<i>Página</i>
Abreviaturas y símbolos diversos	x
<b>I. Introducción</b>	<b>1</b>
1. Antecedentes	1
2. Objetivos	7
2.1 Objetivo general	7
2.2 Objetivos específicos	7
<b>II. Fundamentos Teóricos</b>	<b>9</b>
1. Métodos Instrumentales de Análisis	9
1.1 Espectrometría de absorción atómica electrotermica	9
1.1.1 Generalidades	9
1.1.2 Interferencias	13
1.2 Espectrometría de masas - plasma acoplado por inducción	18
1.2.1 Generalidades	18
1.2.2. Interferencias	25
1.3 Espectrometría de fluorescencia de rayos-X por dispersión de longitud de onda	34
1.3.1 Generalidades	34
1.3.2 Interferencias	38
1.3.3 Preparación de muestras	45
2. Tecnología de microondas para la preparación de muestras en solución	49
<b>III. Parte Experimental</b>	<b>56</b>
1. Procedencia de las muestras	56
2. Muestreo	56
2.1 Método de cuarteo	57
2.2 Muestreo simple aleatorio	57
3. Reactivos, material y equipo utilizados para el análisis	60
3.1 ETAAS	60



3.2 ICP-MS	61
3.3.WDXRF	61
4. Procedimiento	63
4.1 ETAAS	63
4.2 ICP-MS	64
4.3 WDXRF	65
IV. Resultados y Discusión	66
1. ETAAS	66
1.1 Optimización de la metodología analítica	66
1.2 Aplicación de la metodología desarrollada	72
1.3 Conclusiones particulares	75
2. ICP-MS	79
2.1 Optimización de la metodología analítica	79
2.2 Aplicación de la metodología analítica	80
2.3 Conclusiones particulares	82
3. WDXRF	83
3.1 Optimización de la metodología analítica	83
3.2 Aplicación de la metodología desarrollada	88
3.3 Conclusiones particulares	92
4. Conclusiones generales sobre las metodologías desarrolladas	93
V. Conclusiones Globales	99
VI. Anexos	101
1. Criterios de desempeño analítico	101
1.1 Generalidades	101
1.2 Precisión	103
1.3 Datos discordantes	106
1.4 Exactitud	107
1.5 Prueba de hipótesis	108
1.6 Comparación de medias	109

1.7 Sensibilidad y límite de detección	111
1.8 Discusión de resultados	114
1.8.1 Inferencia estadística sobre la media de la población	114
1.8.2 Comparación del valor certificado y el experimental, obtenido mediante ICP-MS para Soil-7	115
1.8.3 Comparación de los valores experimentales obtenidos mediante ETAAS, ICP-MS y WDXRF para las muestras T-13 y T-14	116
2. Evaluación ambiental de los resultados analíticos	118
VII. Apéndices	
1. Tabla de valores para los CRM utilizados en la calibración para el análisis de pastillas mediante WDXRF	123
2. Fotografía tomada durante el muestreo realizado en la laguna de “El Pedernalillo”.	130
VIII. Referencias Bibliográficas	131

# ABREVIATURAS Y SIMBOLOS DIVERSOS

## GENERALES

$\lambda$	Longitud de onda
AAS	Espectrometría de absorción atómica
Aate	Anión arsenato
AB	Arsenobetaina
Abs.	Absorbancia
AC	Arsenocolina
ADP	Difosfato de adenosina
AES	Espectrometría de emisión atómica
Aite	Anión arsenito
ANRT	Association Nationale de la Recherche Technique
ASTM	American Society for Testing and Materials
atom.	Atomización
ATP	Trifosfato de adenosina
Bkg	Intensidad de la señal del fondo espectral
calc.	Calcinación
CCRMP	Canadian Certified Reference Materials Project
CENAM	Centro Nacional de Metrología
C.L.	Nivel de confianza
COMAPA	Comisión Municipal de Agua Potable y Alcantarillado
cps	Cuentas por segundo
CRM	Material de referencia certificado
DABC	Corrección por lámpara de deuterio
DC	Corriente directa
DEPg.	División de Estudios de Posgrado
DMAA	Acido dimetilarsínico
D.Q.A.	Departamento de Química Analítica
% $E_m / X$	Porcentaje de error relativo promedio
ec.	Ecuación

EDL	Lámpara de descarga sin electrodos
EDXRF	Espectrometría de fluorescencia de rayos-X por dispersión de energía
EPA	Agencia de Protección Ambiental
ETAAS	Espectrometría de absorción atómica electrotérmica
ETV	Vaporización electrotérmica
ETV-ICP-MS	Espectrometría de masas-plasma inductivamente acoplado con vaporización electrotérmica
FAAS	Espectrometría de absorción atómica-flama
FC	Contador de flujo
FIA	Análisis por inyección de flujo
GFAAS	Espectrometría de absorción atómica-horno de grafito
H <sub>0</sub>	Hipótesis nula
H <sub>1</sub>	Hipótesis alterna
HGAAS	Espectrometría de absorción atómica-generación de hidruros
H-P	Hewlett-Packard
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficiencia
HPLC-ICP-MS	Cromatografía de líquidos de alta eficiencia acoplada a espectrometría de masas-plasma acoplado por inducción
I	Intensidad
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICP	Plasma inductivamente acoplado
ICP-MS	Espectrometría de masas-plasma acoplado por inducción
ICP-SMS, ICP-SFMS	Espectrómetro de masas-plasma acoplado por inducción con sector magnético de doble enfoque
ID-ICP-MS	Análisis cuantitativo empleando dilución isotópica en espectrometría de masas-plasma acoplado por inducción
IGGE	Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting
INE	Instituto Nacional de Ecología
ISO	Organización Internacional para la Estandarización
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
JAAS	Journal of Analytical Atomic Spectrometry
LA	Vaporización por láser

LA-ICP-MS	Espectrometría de masas-plasma acoplado por inducción con ablación por láser
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
LDI	Límite de detección instrumental
LDM	Límite de detección del método
LMP	Límite máximo permisible
LOI	Pérdida por ignición
MAE	Extracción asistida por microondas
MAP	Proceso asistido por microondas
MCA	Analizador multicanal
MIP	Plasma inducido vía microondas
MMAA	Acido monometilarsónico
modif.	Modificador
MS	Espectrometría de masas
m/z	Relación masa/carga
N, n	Número de observaciones o réplicas
NAA	Análisis por activación neutrónica
NMX	Normas Mexicanas
NOM	Normas Oficiales Mexicanas
P-E	Perkin-Elmer
PECT	Lixiviado de la prueba de extracción
Pk	Intensidad de la señal analítica
Pk - Bkg	Intensidad neta
QA	Aseguramiento de la calidad
QC	Control de calidad
Raw pk	Intensidad absoluta
red	Reducido
REE	Elementos de tierras refractarias
RF	Radiofrecuencia
RM	Material de referencia
SC	Contador de centelleo

SEDESOL	Secretaría de Desarrollo Social
SEM	Microscopía de barrido electrónico
SEMARNAP	Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca
t	Tiempo
TDS	Sólidos totales disueltos
Temp.	Temperatura
Tetra	Ión tetrametilarsonio
$t_f$	Punto de fusión
TMAO	Oxido de trimetilarsina
TRXRF	Espectrometría de fluorescencia de rayos-X por reflexión total
U.A.B.	Universitat Autònoma de Barcelona, España
U.A.N.L.	Universidad Autónoma de Nuevo León, México
U.A.Z.	Universidad Autónoma de Zacatecas, México
U.S.A.I.	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
U.S.E.P.A.	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
UV	Ultravioleta
WDXRF	Espectrometría de Fluorescencia de rayos-X por dispersión de longitud de onda
X	Valor promedio
XRF	Espectrometría de fluorescencia de rayos-X
XRFA	Análisis por fluorescencia de rayos-X
ZEBC	Corrección por efecto Zeeman

## **UNIDADES**

<b>Å</b>	<b>Angstrom</b>
<b>°C</b>	<b>Grado centígrado</b>
<b>%</b>	<b>Porcentaje</b>
<b>% P/P</b>	<b>Porcentaje peso/peso</b>
<b>% P/V</b>	<b>Porcentaje peso/volumen</b>
<b>% RSD</b>	<b>Porcentaje de desviación estándar relativa</b>
<b>% V/V</b>	<b>Porcentaje volumen/volumen</b>
<b>cm</b>	<b>Centímetro</b>
<b>eV</b>	<b>Electrón-voltio</b>
<b>g</b>	<b>Gramo</b>
<b>h</b>	<b>Hora</b>
<b>K</b>	<b>Grados Kelvin</b>
<b>Kcal</b>	<b>Kilocaloría</b>
<b>KeV</b>	<b>Kiloelectrón-voltio</b>
<b>KHz</b>	<b>Kilohercio</b>
<b>Km</b>	<b>Kilómetro</b>
<b>kV</b>	<b>Kilovoltio</b>
<b>L</b>	<b>Litro</b>
<b>m</b>	<b>Metro</b>
<b>mA</b>	<b>Miliamperio</b>
<b>mbar</b>	<b>Milibar</b>
<b>mg</b>	<b>Miligramo</b>
<b>µg</b>	<b>Microgramo</b>
<b>MHz</b>	<b>Megahercio</b>
<b>min</b>	<b>Minutos</b>
<b>µL</b>	<b>Microlitro</b>
<b>mm</b>	<b>Milímetro</b>
<b>µS</b>	<b>Microsiemens</b>
<b>ng</b>	<b>Nanogramo</b>
<b>nm</b>	<b>Nanómetro</b>

# I.- INTRODUCCION

## 1. ANTECEDENTES

El arsénico presente en el medio ambiente proviene de fuentes naturales (se encuentra libre y combinado en un gran número de minerales de Fe, Cu, Co y S, tabla I.1, y como resultado de actividad volcánica e incendios forestales) y antropogénicas (diversos procesos industriales y empleo de productos agrícolas tales como pesticidas y herbicidas, tabla I.2). Es por ello que el contenido de arsénico en muestras ambientales refleja, generalmente, la tendencia de bio-acumulación de este elemento. Los efectos fisiológicos del arsénico en humanos son bien conocidos, ej. cáncer de piel y pulmón (Tsalev, D.L., et al., 1984). En México, la contaminación natural de agua para uso y consumo humano por el arsénico es un problema endémico en la Comarca Lagunera de los estados de Coahuila y Durango (SEDESOL-INE, 1993-1994).

Tabla I.1 Minerales de As en la naturaleza (Albert, Lilia A., 1988 y Norman, N.C., 1998)

Nombre	Composición
Arsenolita	$As_2O_3$
Arsenopirita	$FeAsS$
Cobaltita	$AsCoS$
Enargita	$Cu_3AsS_4$
Oropimento	$As_2S_3$
Rejalgar	$As_2S_2$

Tabla I.2 Fuentes antropogénicas (Albert, Lilia A., 1988 y Norman, N.C., 1998)

Forma	Actividad
As	Subproducto de la fundición de metales (aleaciones con Pb y Cu)
$As_2O_5$	Preparación de arseniatos usados como defoliantes, plaguicidas, preservadores de madera, etc.
$As_2O_3$	Insecticida en viñedos, baños para cabras y ovejas, fungicida en estacas de madera, esterilizante de suelos, decoloración de vidrio, etc.
Arsenicales orgánicos	Terapéutica humana y veterinaria (atoxilo: $[p-NH_2PhAsO_3]^{2-}$ )

Las NOM (tabla I.3) establecen los LMP de contaminantes en las descargas de aguas residuales y residuos sólidos (provenientes de procesos industriales y lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales) con el fin de controlar la aparición de mayores problemas de contaminación en el país por



disposición inadecuada de los desechos. Recientemente, el Sistema de Información Ambiental del INE (SEMARNAP, INE, 1997) ha identificado al estado de San Luis Potosí como un sitio que presenta contaminación de acuíferos por lixiviación de As debido a la disposición de residuos peligrosos en el suelo sin ningún tipo de control.

Tabla I.3 Normas oficiales mexicanas para la protección ambiental (INE - SEMARNAP, 1999)

Norma	Objeto	As ppm, mg/L		
		Suelo (uso agrícola)	Ríos (uso agrícola)	Ríos (uso público urbano)
NOM-001-ECOL-1996 <sup>1</sup>	LMP de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.	0.4 (0.2)	0.4 (0.2)	0.2 (0.1)
NOM-002-ECOL-1996 <sup>1</sup>	LMP de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.	0.75 (0.5)		
NOM-052-ECOL-1993 <sup>2</sup>	Características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.	5.0		

1. - El valor corresponde al promedio diario y el valor entre paréntesis al promedio mensual.
2. - El valor corresponde al PECT, del residuo.

El análisis elemental de muestras ambientales sólidas (por ejemplo: suelos, sedimentos y lodos de digestión de plantas de tratamiento de aguas) es de gran importancia, ya que éstas participan en la adsorción, transporte y disposición de contaminantes en el medio ambiente como resultado de la acción de agentes biológicos, físicos y/o químicos del suelo (fig. I.1). De esta manera, la cadena nutricional se ve afectada dado que las plantas acumulan los metales traza a través de la raíz o mediante el depósito directo en las hojas de partículas suspendidas en el aire. Por consiguiente, el organismo vivo que consuma este vegetal reflejará el daño provocado por la bio-acumulación del metal traza si los niveles de concentración exceden los normales (fig. I.2).

Por lo anteriormente señalado, y con el objeto de proteger la salud pública, es necesario disponer de metodologías analíticas altamente selectivas y sensibles que permitan la determinación de As de manera exacta, precisa, rápida y económica en muestras reales, a nivel del 10% del LMP (según las normas oficiales de cada país).

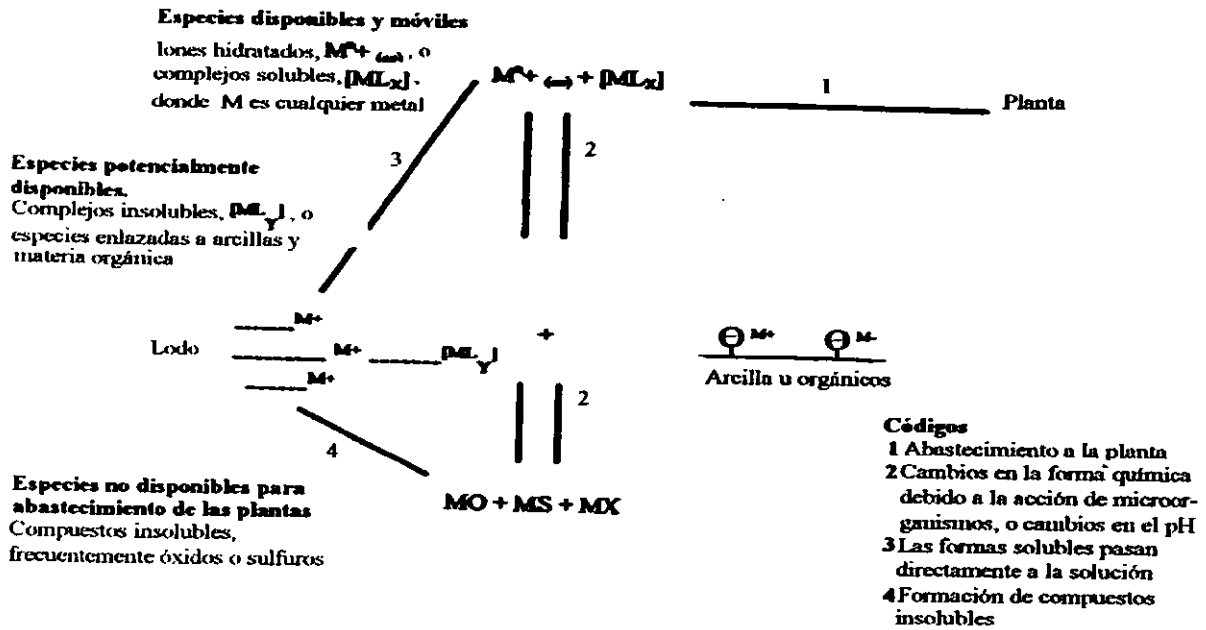


Figura I.1 Disponibilidad de metales a partir de lodos de aguas residuales (O'Neill, P., 1993).

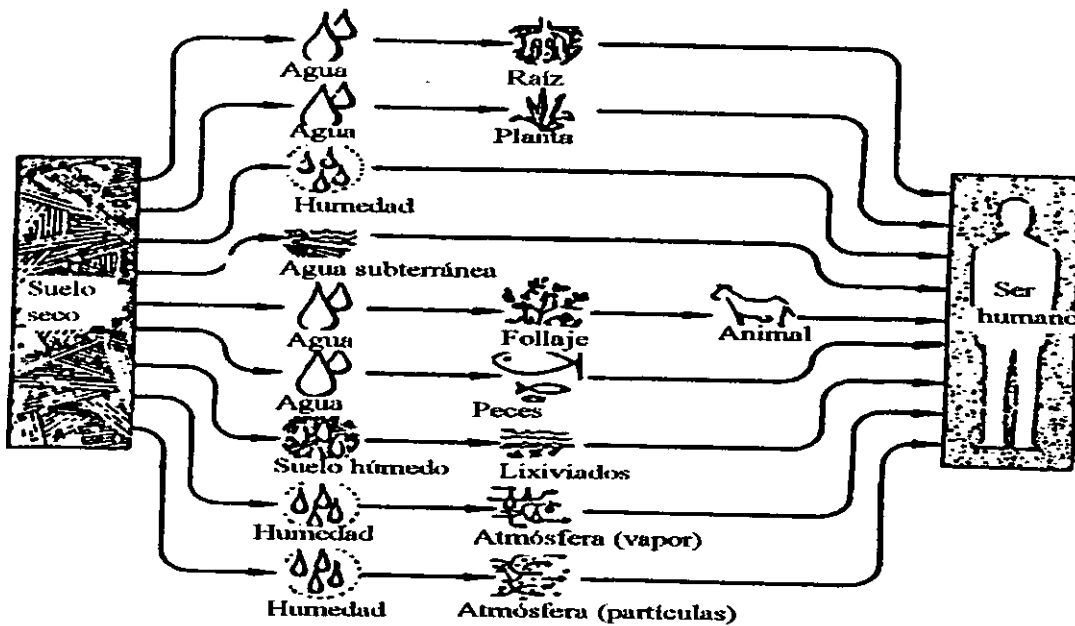


Figura I.2 Trayectorias contaminantes desde el suelo hacia el ser humano (van der Leeden, F., et al., 1990).

Los análisis de muestras ambientales se caracterizan por la interacción de al menos tres dominios de actividad: muestreo, tratamiento de la muestra y determinación analítica. Además, los factores siguientes dirigen su curso: la demanda existente para el análisis de un mayor número de elementos a cada vez más bajos niveles de concentración, el interés en la especiación elemental debido a las consecuencias de la biodisponibilidad y toxicidad, y la simplificación o eliminación de la etapa de preparación de muestra con el propósito de mejorar los LDI. Generalmente, los LDI estimados se obtienen utilizando soluciones ácidas que contienen solamente al analito. Sin embargo, las matrices de muestras reales pueden dar lugar a un gran número de problemas frecuentemente asociados con el alto contenido de sólidos disueltos y la presencia de compuestos orgánicos, entre otros factores, lo cual origina interferencias espectrales, físicas y no-específicas, causando supresión o reforzamiento de la señal analítica y/o incremento de los fondos espectrales. La consecuencia práctica de lo anterior es que, si el denominado “efecto de matriz” no se elimina con la simple dilución de la muestra sin afectar los niveles de concentración (es decir, niveles por encima del LC), entonces se hacen necesarias la separación de la matriz y la concentración del analito. Este es el caso frecuente de matrices complejas en donde la especie de interés se encuentra en niveles de concentración tan bajos que se desafía a los mejores LDI.

Por tanto, el procedimiento de preparación de muestra juega un papel importante en la selección de la técnica y en los resultados a obtener, ya que puede dar lugar a contaminación, pérdida del analito y/o presencia o ausencia de interferencias. La tabla I.4 muestra los diversos procedimientos que se han utilizado en el tratamiento de muestras sólidas ambientales para la determinación de As mediante técnicas espectroscópicas.

Tabla I.4 Determinación de As mediante diversas técnicas espectroscópicas

<i>Método de preparación de muestras</i>	<i>Técnica analítica</i>	<i>Referencia bibliográfica</i>
Fusión con tetraborato de litio	GFAAS	Bettinelli, M., 1983
Digestión ácida	GFAAS	Bettinelli, M., et al., 1986
Separación radioquímica	NAA	Gallorini, M. et al., 1993
Introducción directa	WDXRF	Chappell, J., et al., 1995
Extracción con HCl	HGAAS	“
Introducción directa	ETV-ICP-MS	Boonen, S., et al., 1996
Muestreo en suspensión, con HF	GFAAS	López - García, I., et al., 1997
Muestreo en suspensión a partir de agitación ultrasónica con HNO <sub>3</sub> y tratamiento con microondas	HGAAS	Mierzwa, J., et al., 1998
Digestión ácida	ICP-MS, GFAAS, y EDXRF	Nguyen, T.H., et al., 1998
Ablación por láser	LA-ICP-MS	Baker, S.A., et al., 1999

El presente documento muestra la evaluación de metodología desarrollada para el análisis de As en diversas muestras sólidas ambientales, mediante tres técnicas espectroscópicas: ETAAS, ICP-MS y WDXRF. A la primera se le encuentra disponible en gran número de laboratorios a nivel nacional y es recomendada por el INE (NMX-AA-051) para el análisis de metales traza. De acuerdo a una de las últimas revisiones anuales de la revista *JAAS* (Dean, J., et al., 1998; Ellis, A.T., et al., 1998; y Hill, et al., 1998), el número de trabajos publicados con estas técnicas a nivel mundial es considerable; sin embargo es bien conocido que, desde el punto de vista práctico, dentro de cada una de ellas existen áreas bien identificadas que requieren de mayor trabajo de investigación.

En ETAAS, una de las principales limitantes de la técnica es la poca estabilidad térmica de los analitos presentes en matrices complejas, lo que da lugar al estudio de la adición de agentes químicos (modificadores de matriz) que por una parte evitan la pérdida del analito y por otra, alteran el comportamiento de los concomitantes. Estos hechos se traducen en la búsqueda de un modificador de matriz universal que permita realizar análisis multielementales en una gran diversidad de matrices. En este trabajo se evalúa el comportamiento del Ru (para el que se han reportado dos compuestos intermetálicos con el As: RuAs y RuAs<sub>2</sub>; Board, et al., 1973) frente al Pd, el que parece ser hasta el momento el “modificador de matriz universal”.

Para ICP-MS se ha reportado supresión de la señal por ácido nítrico para elementos con alto potencial de ionización, ej. As, Cd y Zn (Falciani, et al., 2000 y Prohaska, et al., 2000). Los investigadores mencionados anteriormente y Riondato, et al., 2000 reportan también la formación de iones poliatómicos que dan lugar a interferencias espectrales principalmente en equipos de baja resolución. El presente trabajo combina el uso de la calibración por estándar interno e igualación de la matriz mineral para suprimir el efecto del ácido nítrico sobre la señal analítica y utiliza la ecuación proporcionada por el fabricante del equipo para corregir la interferencia del ión poliatómico <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl sobre el isotopo analito <sup>75</sup>As.

En relación a la técnica de WDXRF, los bajos LD, disponibles con las nuevas generaciones de espectrómetros de rayos-X, han forzado a los analistas a revisar las técnicas de introducción y tratamientos de muestra así como las correcciones matemáticas involucradas durante el desarrollo de metodología. Por tanto, en este trabajo de investigación resulta interesante evaluar los algoritmos utilizados por el equipo para las correcciones de matriz (absorción-reforzamiento y la interferencia

espectral por Pb sobre el As en  $K\alpha_{1,2}$ ,  $2\theta = 33.9$ ; Baucells, M., et al., 1988; Chappell, J., et al., 1995; y Schneider, J.F., et al., 1998).

A través de los criterios de desempeño analítico (exactitud, precisión, límite de detección y sensibilidad) y utilizando CRM, se evalúa la metodología analítica desarrollada para cada técnica. Esta metodología se aplica posteriormente, a muestras procedentes de sitios del norte de México (Tamaulipas y Zacatecas) donde se han reportado altas concentraciones de arsénico. La evaluación de los resultados permite concluir sobre la certeza de las técnicas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GENERAL**

Evaluar, utilizando cuatro materiales de referencia certificados de origen ambiental (GSD-9, GSD-11, LKSD-1 y SOIL-7) la eficiencia de la metodología analítica desarrollada mediante las técnicas espectroscópicas ETAAS, ICP-MS y WDXRF para la determinación de arsénico en matrices sólidas ambientales y aplicarlas a muestras reales procedentes del norte de México (lodos de planta de tratamiento de aguas residuales, suelos agrícolas y sedimentos lagunares).

### **2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS**

#### **2.2.1 En ETAAS:**

2.2.1.1 Comparar el comportamiento de dos modificadores de matriz, Pd y Ru, en la determinación de As en matrices sólidas ambientales.

2.2.1.2 Estudiar el efecto del clorhidrato de hidroxilamina y la mezcla de gas argón - 5% hidrógeno, como agentes reductores del modificador.

#### **2.2.2 En ICP-MS**

2.2.2.1 Desarrollar la metodología analítica aplicando el método del estándar interno e igualación de la matriz mineral en los estándares de calibración.

2.2.2.2 Evaluar la aplicación de la ecuación proporcionada por el equipo para la corrección de la interferencia espectral del ión poliatómico  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  sobre el isótopo analito:  $^{75}\text{As}$ .

#### **2.2.3 En WDXRF:**

2.2.3.1 Evaluar, a través de la optimización de las condiciones analíticas e instrumentales los algoritmos utilizados por el programa de cómputo del equipo para las correcciones de matriz (absorción y/o reforzamiento de la señal) y particularmente la interferencia espectral de Pb sobre el As en la  $K\alpha_{1,2}$  ( $2\theta = 33.9$ ).

2.2.4. Establecer los criterios de desempeño analítico para cada técnica (exactitud, precisión, límite de detección y sensibilidad).

2.2.5 Evaluar la combinación de ácidos minerales utilizada para la digestión de las muestras a través de la exactitud de los resultados.

2.2.6. Seleccionar de entre las técnicas, de acuerdo con lo sugerido por Sturgeon, R.E., 1998, aquella que resulte ser la más conveniente para el análisis ambiental, es decir, aquella que: acepta todo tipo de muestras, permite realizar análisis multielemental, no presenta interferencias de matriz (análisis absoluto), posee amplio intervalo lineal y bajos LD, maneja pequeños volúmenes de muestra (micromuestreo), proporciona datos exactos y precisos de manera rápida y a bajo costo, además de que considera la tendencia de hoy en día en este tipo de análisis (análisis de campo e información sobre especiación).

2.2.7 Caracterizar los sitios de muestreo, con base en los resultados obtenidos y la información ambiental disponible para concluir sobre el grado de contaminación.

## II. FUNDAMENTOS TEORICOS

### 1. METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS

#### 1.1 ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA ELECTROTÉRMICA

##### 1.1.1 Generalidades

La AAS, se basa en la medición de la radiación óptica absorbida por átomos en el estado gaseoso. Cuando un vapor atómico de un elemento en estado basal absorbe una radiación de frecuencia característica, la intensidad de radiación original es atenuada. La radiación así absorbida excita los electrones del estado basal a niveles de mayor energía. El grado de absorción es una medida cuantitativa de la concentración de los átomos en estado basal en el vapor. Esta transición de energía corresponde a radiación en las regiones UV y visible del espectro electromagnético.

La absorción de radiación de una frecuencia particular por vapor atómico es función de la longitud del trayecto de absorción de la radiación (camino óptico,  $b$ , cm) y de la concentración de los átomos absorbentes,  $c$  (mol / L), de acuerdo a la Ley de Lambert-Beer:

$$A = \log I_0 / I = \epsilon bc \quad (\text{II.1})$$

donde  $I_0$ =intensidad de la radiación incidente de frecuencia  $\nu$ ,  $I$ =intensidad de la radiación transmitida y  $\epsilon$ =coeficiente molar de absorción ( $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). De la ecuación II.1 se deduce que la absorbancia ( $A$ ) es proporcional a la concentración. Como solamente los átomos en estado basal están involucrados en este proceso, la ionización debe ser mínima. Esto se logra mediante atomización en flama (FAAS) o en un horno de grafito (GFAAS o ETAAS).

La atomización electrotérmica presenta notorias ventajas analíticas comparadas con FAAS en términos de sensibilidad, tamaño de muestra reducido, bajo consumo de gas y la posibilidad de atomización directa de muestras sólidas. Los atomizadores electrotérmicos comerciales son pequeños hornos tubulares calentados eléctricamente los cuales miden de 3-5 cm de longitud y 3-8 mm de diámetro. El tubo generalmente se recubre con grafito pirolítico (mediante calentamiento del tubo en



atmósfera de metano). El grafito pirolítico tiene una baja permeabilidad y una buena resistencia al ataque químico. La baja permeabilidad reduce la pérdida de vapor atómico a través de la difusión por las paredes del tubo y mejora el tiempo de residencia de los átomos del analito, por tanto, se incrementa la sensibilidad. Además este tipo de tubo resiste 10 veces más a la oxidación que el grafito normal y se reduce la formación de carburos. El horno se monta usualmente en lugar del quemador utilizado en FAAS y, se coloca de tal modo que la radiación de la fuente de luz se dirija a través del tubo (fig. II.1). La muestra introducida al horno de grafito se expone a una serie de etapas o rampas de temperaturas en aumento, permitiendo que el analito se libere de la mayoría de los concomitantes tanto como sea posible, antes de que éste se atomice mediante un incremento rápido y final en la temperatura (fig. II.2). En el primer paso o etapa de secado, el solvente se debe evaporar a una temperatura ligeramente por encima de su punto de ebullición. En el segundo paso o etapa de calcinación, la temperatura se eleva para remover la materia orgánica y la mayoría de los componentes volátiles de la matriz, en este punto se debe evitar la pérdida del analito (para esto se recomienda utilizar modificadores de matriz). El tercer paso es la etapa de atomización. Es aquí cuando se mide la absorción de la radiación por el vapor atómico. Finalmente el horno se limpia llevándolo a la temperatura máxima (2700°C) por aproximadamente 5 segundos.

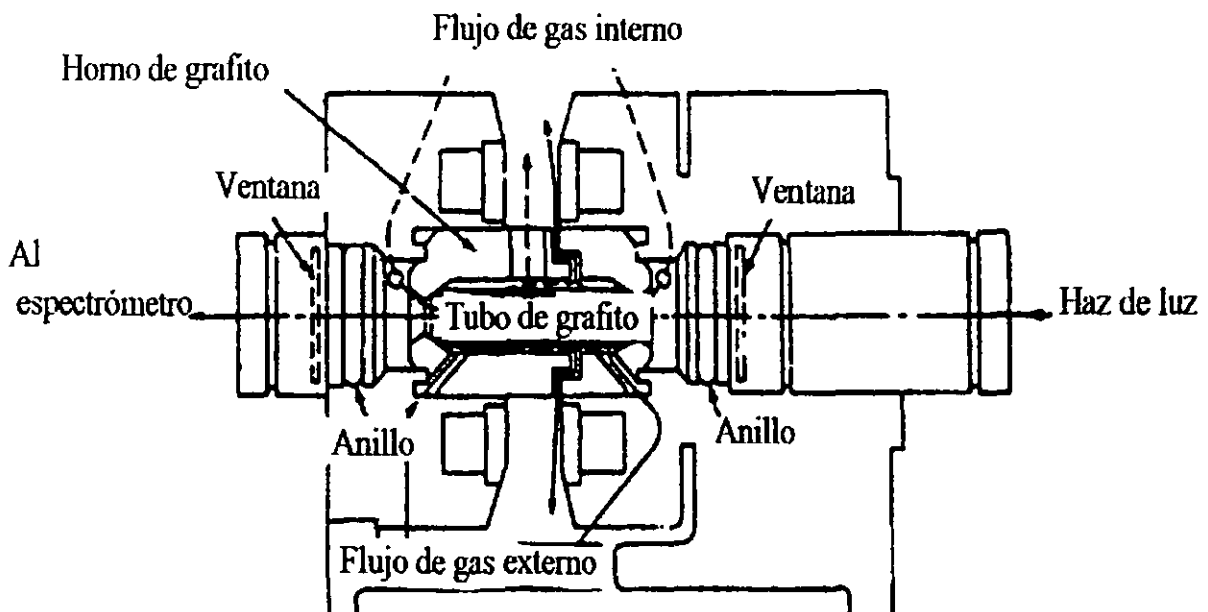


Figura II.1 Horno de grafito (Vandecasteele, et al., 1993).

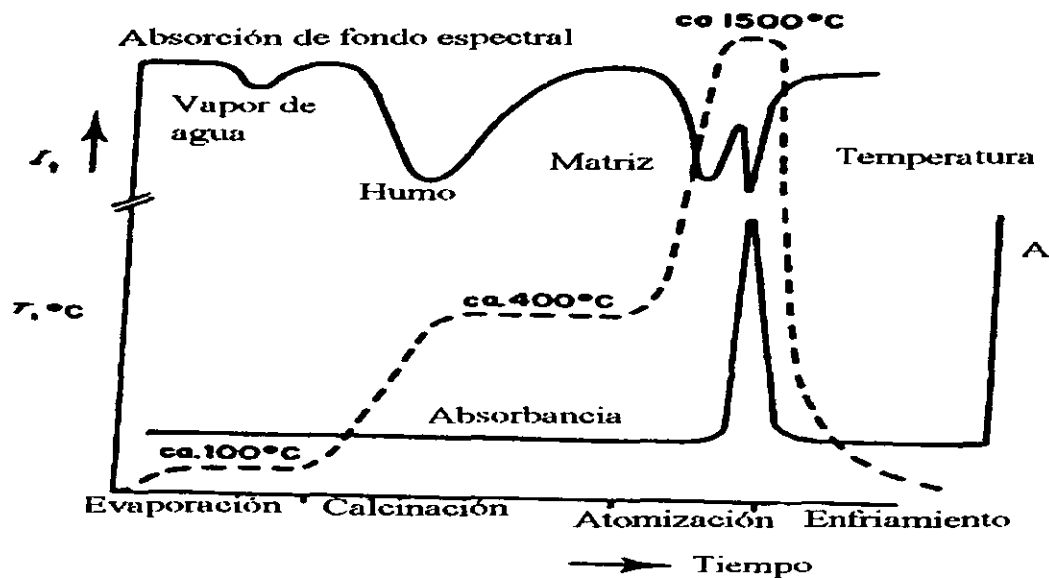


Figura II.2 Programa de Temperaturas (Vandecasteele, et al., 1993).

Durante las diversas etapas, se utiliza argón o nitrógeno como gas acarreador, excepto en la etapa de la atomización en donde se detiene el flujo; además existe un flujo externo que evita el ingreso de aire y, por tanto, la combustión del horno. No se recomienda usar el nitrógeno a temperaturas por encima de 2500°C, pues se producen radicales CN por reacción con el carbón del horno y éstos emiten un espectro de banda amplia en el intervalo de 360–420 nm.

Se han observado diferentes tipos de comportamiento térmico del analito y de la matriz durante el proceso:

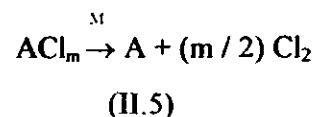
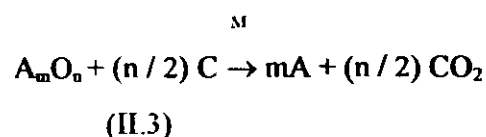
- a) La descomposición de la matriz tiene lugar a temperaturas menores a la temperatura de atomización del analito.
- b) La descomposición de la matriz se lleva a cabo a temperaturas más altas que la temperatura de atomización del analito.
- c) La descomposición de la matriz y la atomización del analito tienen lugar a temperaturas similares.

Sturgeon, R.E., et al., 1976; Akman, S., et al., 1982; y Chung, Ch., 1984; basándose en las energías de activación describieron mecanismos de atomización para diversos elementos en ausencia de modificador. Las reacciones de atomización descritas son de primer orden y dependen de la especie

de interés, la matriz y el atomizador utilizado (tubo de grafito). Específicamente para el As se ha postulado el siguiente mecanismo:



Recientemente, Volynsky, A.B., et al., 1996; reportan el siguiente mecanismo de formación de soluciones sólidas (especies intermetálicas) entre el Se (especie termoquímicamente similar al As) y diferentes modificadores del grupo del Pt (en la forma de cloruros):



donde  $M$  = modificador,  $A$  = analito y  $C^*$  = sitio activo sobre la superficie del grafito.

Los autores asumen que todas las soluciones sólidas se descomponen completamente en la etapa de atomización, por lo que la efectividad de los compuestos de metales del grupo del platino que se usan como modificadores químicos dependerá de: la termoestabilidad de los compuestos de estos metales, las propiedades catalíticas de los platinoides en estado basal y la velocidad de formación de las especies intermetálicas. Sin embargo, si se emplean modificadores pre-reducidos, las diferencias en termoestabilidad no tienen ninguna influencia.

## 1.1.2 Interferencias

El ambiente químico de la matriz puede dar lugar a la presencia de interferencias que llevarán a errores sistemáticos en la determinación. En los análisis espectroquímicos, las interferencias se dividen generalmente en dos clases: interferencias aditivas y multiplicativas.

### 1.1.2.1 Interferencias del fondo espectral o aditivas

Estas se deben a especies o materiales que producen una señal no-compensada, la cual es independiente de la concentración del analito. El error absoluto producido es el mismo para todas las concentraciones del analito. Las interferencias espectrales pertenecen a este tipo y se presentan cuando la absorción o emisión de un elemento o especie poliatómica interferente se traslapa en la longitud de onda de absorción del analito de tal modo que el monocromador no puede resolver las dos señales.

1.1.2.1.1 Las interferencias espectrales por elementos concomitantes se observan raramente en la AAS; pero con mucha frecuencia en la AES (ICP-AES y en XRF). Este problema se elimina seleccionando otra longitud de onda para la determinación.

1.1.2.1.2 La interferencia debida a la absorción por especies moleculares y dispersión de la radiación de fuente por partículas, sales no-volátiles u óxidos refractarios de elementos tales como Ti, Zr y W, es un problema potencial y común en ETAAS. Actualmente, los espectrómetros comerciales incorporan diversos sistemas de corrección de fondo espectral: corrección por lámpara de deuterio, corrección por efecto Zeeman y corrección utilizando el sistema Smith-Hieftje. En el presente estudio se utilizó la corrección por lámpara de deuterio (figura II.3).

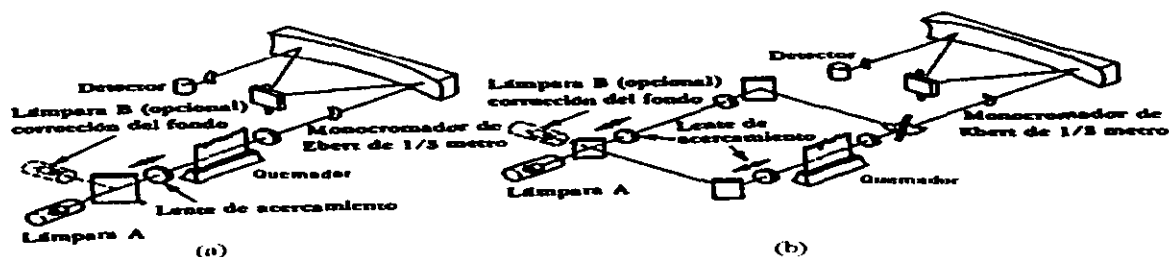


Figura II.3 Diagramas ópticos de espectrómetros de absorción atómica (Willard, H.H., et al., 1986).

(a) De un solo haz y (b) de doble haz.

El sistema de corrección permite que las interferencias absorban la radiación de la lámpara de arco de deuterio (emisión de espectro continuo) y de la fuente de radiación del analito (línea de emisión); la especie de interés sólo absorberá la radiación emitida por la fuente, de esta manera, la relación de los dos haces de luz se registra electrónicamente.

#### **1.1.2.2 Interferencias de matriz o multiplicativas**

Son causadas por especies o sustancias que alteran la magnitud de la señal analítica de manera proporcional a la concentración del analito. Como consecuencia, el error absoluto es proporcional a la concentración del analito y el error relativo es constante. Ejemplos típicos de este tipo de interferencias son los efectos de supresión o reforzamiento de la señal analítica en XRF, debido a la absorción de rayos-X por elementos concomitantes.

Las interferencias multiplicativas se subdividen en:

**1.1.2.2.1 Interferencias físicas.-** Estas son independientes del analito y su efecto es el mismo en AAS y AES. Se deben a cambios en la viscosidad de la muestra (altos contenidos de sólidos disueltos y componentes orgánicos presentes en la matriz y ausentes en las soluciones de calibración), que afectan la velocidad de introducción de muestra y estándares, y da lugar a una diferencia en la atomización de ambas soluciones. Estas interferencias se corrigen mediante igualación de matriz en los estándares.

**1.1.2.2.2 Interferencias químicas.-** Surgen de reacciones químicas en la celda de atomización, en donde son removidos átomos del analito, de tal manera que afectan la población de los mismos y su correspondiente absorción. Se manifiestan mediante lo siguiente:

a) **Formación de compuestos poco volátiles.** Es una de las más importantes y se debe a reacción entre aniones de la matriz con la especie de interés. Estas se presentan generalmente en FAAS mediante la formación de óxidos refractarios y son eliminadas utilizando altas temperaturas de la flama. En otros casos, se utilizan agentes liberadores del analito (en donde éste reacciona especialmente con la matriz) o agentes protectores (éstos reaccionan formando compuestos estables, pero volátiles con el analito). En la mayoría de los casos, el método de adición de estándar es utilizado para compensar este tipo de interferencias también presentes en GFAAS.

b) **Interferencias de ionización.** Estas se manifiestan cuando un compuesto de la matriz altera el grado de ionización del analito (los átomos y los iones tienen líneas espectrales diferentes). Los elementos

alcalinos son especialmente susceptibles a este efecto y se requiere de la adición de un supresor de ionización para evitar la interferencia. Se presentan generalmente en FAAS.

c) Formación de compuestos volátiles. Constituyen un problema potencial en ETAAS y se presentan particularmente cuando los haluros son componentes de la matriz de la muestra. En este caso, el analito se puede eliminar como una sal volátil durante la etapa de calcinación o atomización a temperaturas menores que las requeridas para lograr una atomización eficiente. Por ejemplo, los compuestos del grupo V de la tabla periódica son volátiles, éste es el caso del As, el cual generalmente se pierde durante la etapa de calcinación. Este tipo de interferencias se reduce, como ya se ha mencionado, mediante la adición de reactivos especiales, denominados modificadores químicos de matriz (término recomendado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, IUPAC) a la muestra, los que son utilizados para alterar el ambiente químico del analito en la muestra, y de este modo acelerar o retrasar la volatilización del analito con respecto a la matriz. Las propiedades de un modificador químico ideal se enlistan a continuación (Volynsky, A.B., 1998):

- Efectivo para un gran número de analitos.
- Efectivo para las diferentes formas químicas del analito.
- Proporciona señales mínimas de fondo espectral.
- Mínimo o nulo efecto sobre el tiempo de vida media del tubo de grafito.
- Disponible en alta pureza.
- Baja toxicidad.
- Estable.
- Bajo costo.
- Aplicable a una gran diversidad de muestras.
- Alta efectividad evitando la tediosa optimización del programa de temperaturas.
- Compuestos de elementos no-frecuentemente determinados por ETAAS.

La tabla II.1 presenta los diferentes modificadores reportados en la última década para la determinación de As en matrices ambientales mediante ETAAS.

Tabla II.1 Modificadores reportados para la determinación de As en matrices ambientales.

<i>Modificador</i>	<i>Referencia bibliográfica</i>
PdCl <sub>2</sub> - ácido ascórbico	Nham, T., et al., 1988
PdCl <sub>2</sub> - Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	van den Akker, A.H., et al., 1992
Pd / Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - 5% H <sub>2</sub>	Creed, J., et al., 1992
Pd - Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Klemm, W., et al., 1995 Bermejo-Barrera, P., et al., 1996
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ficklin, W.H., et al., 1990 Julshann, K. et al., 1996
Pd	Kalähne, R., et al., 1997
HF- Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	López-García, I. et al., 1997
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -HONH <sub>2</sub> Cl	Bermejo-Barrera, P., et al., 1998

Como se puede observar, el paladio ha sido investigado ampliamente, debido a que satisface los requisitos mencionados previamente. Sin embargo, el mecanismo de estabilización del paladio no es aún del todo comprendido, aunque han surgido varias publicaciones respecto al tema. Voth-Beach, L. M., et al., 1987, establecen que el paladio no tiene efecto sobre los grupos I y II de la tabla periódica y que las diferencias en el tiempo de aparición de la señal analítica se deben a la formación de especies intermetálicas entre el modificador y el analito. En investigaciones previas los autores encontraron que el paladio es excelente modificador para matrices con alta concentración de cloruros, no así para matrices con alta concentración de oxidantes fuertes (tales como HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Para mejorar la eficiencia del modificador en presencia de éstos últimos, los autores proponen la adición de un agente reductor (clorhidrato de hidroxilamina, ácido ascórbico o, mezcla 5% hidrógeno - 95% argón -gas inerte-). Qiao, H., et al., 1991, utilizando datos de ETAAS y microscopia de barrido electrónico, SEM, que muestran la distribución del paladio sobre la superficie de grafito, dedujeron que el mecanismo de estabilización del paladio es predominantemente de tipo físico. Durante el calentamiento del horno, el analito se disuelve en el paladio fundido y éstos pueden combinarse químicamente. Sin embargo, el paso limitante de la velocidad que conduce a la atomización parece ser la difusión del analito. Styris, D.L., et al., 1991, estudiaron particularmente el mecanismo de estabilización del paladio sobre el arsénico utilizando datos obtenidos mediante ETAAS y espectrometría de masas. Los autores deducen que el As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se descompone térmicamente formando monóxido de arsénico, óxidos de arsénico superiores y, arsénico en fase condensada, el cual se polimeriza y sublima como dímero. El óxido de paladio estabiliza entonces la atomización del arsénico reaccionando con el As en fase condensada y evita la liberación del dímero mediante la formación del compuesto [Pd<sub>x</sub>As<sub>y</sub>O<sub>m</sub>]. El paladio elemental reacciona también directamente con el

$\text{As}_2\text{O}_3$  formando probablemente el mismo compuesto, de este modo, se inhibe por completo la pérdida del dímero y del óxido.

Recientemente, los elementos del grupo del Pt (Pd, Rh, Ir, Ru y Pt) han sido motivo de estudio. Volynsky, A.B., et al., 1996; evaluaron las diferencias observadas en el comportamiento de estos elementos como modificadores químicos para el selenio, basándose en el proceso que toma lugar durante la etapa de pirólisis utilizando la técnica de radiotrazador, la cual detecta directamente las pérdidas del analito dentro del horno de grafito. Dentro del grupo del Pt, el uso del Ru como modificador no ha sido prácticamente estudiado. Tsalev, D.L., et al., 1990; reportan en una extensa revisión bibliográfica, la utilización de una mezcla de modificadores (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir y ác. ascórbico) para el análisis de antimonio en fluidos biológicos.



## 1.2 ESPECTROMETRIA DE MASAS - PLASMA ACOPLADO POR INDUCCION

### 1.2.1 Generalidades

Un espectrómetro de masas es un instrumento empleado para la separación e identificación de iones con diferentes valores de relación  $m/z$ . La MS, ha sido ampliamente utilizada para el análisis de productos orgánicos. Sin embargo, en los años 40 fue empleada para el análisis isotópico de elementos tales como el Pt y Pd (Kellner, R., et al, 1998). La introducción del plasma acoplado por inducción como fuente de iones, ha incrementado el comercio de lo que se denomina espectrometría de masas inorgánica.

Un plasma es un gas altamente ionizado eléctricamente neutro, compuesto de iones, electrones y partículas neutras. Los plasmas comúnmente utilizados tienen temperaturas significativamente mayores y ambientes químicos menos reactivos que las flamas. Usualmente el gas del plasma es una corriente de argón (gas químicamente inerte con alto potencial de ionización: 15.76 eV) el que es energizado mediante la aplicación de campos electromagnéticos de alta frecuencia (RF, o energía de microondas) o con DC. El plasma inductivamente acoplado mediante radiofrecuencia es uno de los más empleados. Las muestras se introducen al plasma de la misma manera que a la flama. Para un gas X un plasma puede ser descrito por el siguiente equilibrio (ecuación II.2):

$$X = \sum_{n=1}^q X^{n+} + \sum_{n=1}^q n.e \quad (\text{II.2})$$

donde  $X^{n+}$  es un ión con  $n$  veces la carga del electrón y  $e$  es el electrón.

La antorcha de un plasma acoplado por inducción consiste de un conjunto de tubos de cuarzo a través de los cuales fluye un gas inerte, éstos se encuentran circundados por una bobina de inducción enfriada por agua conectada a un generador de alta frecuencia operando a frecuencias entre 4 a 50 MHz. La frecuencia más empleada es de 27 Mhz. Un intenso campo magnético oscilante se desarrolla alrededor de la bobina, como se muestra en la fig. II.4. La ionización del flujo de argón se inicia por una chispa que procede de una bobina Tesla. El campo magnético oscilante induce un electrón y una corriente iónica. La corriente inducida fluye en una trayectoria circular, calentando inductivamente el

gas a alta temperatura y manteniendo la ionización necesaria para tener un plasma estable. La antorcha comúnmente empleada para ICP-MS se basa en el tipo "Scott Fassel" (fig. II.5). Los plasmas analíticos se generan en la punta de la antorcha. Se emplean tres diferentes flujos de argón:

- a) Corriente interna (gas nebulizador y gas acarreador). Utilizado para nebulizar la muestra y transportar el aerosol hacia el plasma con velocidad de flujo relativamente lenta.
- b) Corriente externa (gas plasmógeno y gas de enfriamiento). Empleado para aislar térmicamente el plasma y prevenir el sobrecalentamiento del tubo de cuarzo, tiene una velocidad de flujo mucho más alta que el anterior (10 veces más).
- c) Corriente de respaldo (gas intermedio y gas auxiliar). Este flujo es opcional y se utiliza para el análisis de muestras en solventes orgánicos, previniendo la depositación de carbón en la antorcha.

La muestra en forma de aerosol obtenido mediante nebulización neumática de una solución se introduce al plasma dentro de una corriente de argón formando un canal central donde la atomización y la ionización tienen lugar. En general los iones se analizan a 10 mm de la bobina de inducción donde la temperatura de ionización es de 7500 - 8000 K. La constante de ionización de los átomos del metal en un plasma ( $M \leftrightarrow M^+ + e^-$ ) se describe por la ecuación II.3.

$$K_i = \frac{n_{M^+} \cdot n_e}{n_M} \quad (II.3)$$

donde  $n_e$  es el número de electrones libres por  $cm^3$ ,  $n_{M^+}$  el número de iones  $M^+$  por  $cm^3$ , y  $n_M$  el número de átomos  $M$  por  $cm^3$  y está dada por :

$$K_i = 4.83 \times 10^{15} T^{-3/2} \frac{Z_{M^+}(T)}{Z_M(T)} \exp - \frac{E_{ion}}{k T} \quad (II.4)$$

donde  $Z_M$  y  $Z_{M^+}$  son las funciones de partición para el estado atómico e iónico respectivamente, es decir, la suma ponderada del número de estados energéticos disponibles, dados por:

$$Z(T) = \sum_{y=0}^{\infty} g_y e^{-E_y/kT} \quad (II.5)$$

donde  $g_i$  es el peso estadístico del  $i$ ésimo nivel ( $g_i=2J_i+1$ );  $E_i$  representa la energía del  $i$ ésimo nivel;  $J$  es el número cuántico del momento total angular,  $T$  la temperatura absoluta y  $E_{ion}$  es la energía de ionización (eV).

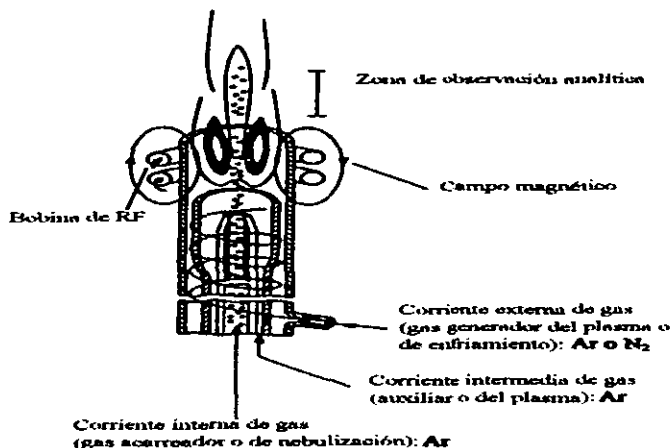


Fig. II.4 Generación del plasma inductivamente acoplado (Vandecasteele, C., et al., 1993).

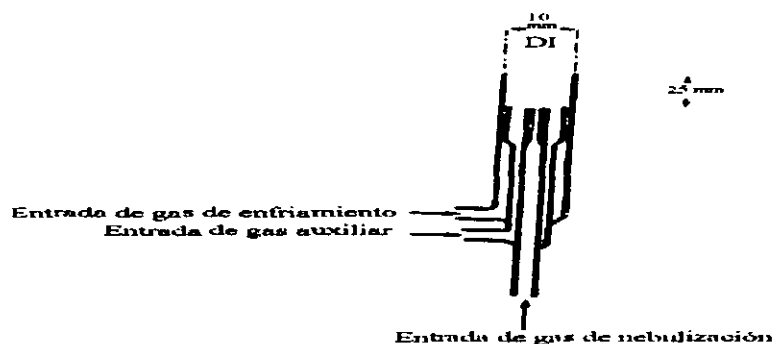


Fig. II.5 Antorcha diseño "Scott Fasel" (Jarvis, K. E., et al., 1992).

El ICP es utilizado la mayoría de las veces con el analizador de masas de baja resolución: cuadrupolo, ICP-MS, aunque se encuentra disponible también el ICP acoplado a un espectrómetro de masas con un analizador de masas de alta resolución: el sector magnético de doble enfoque, ICP-SMS, con sistema único multidetector. Este tiene mayor capacidad para separar y resolver las interferencias espectrales de masa (interferencias isobáricas: interferencias presentes a la misma masa que el analito). El punto crucial del sistema acoplado ICP-MS radica en que el ICP opera a presión atmosférica y a alta temperatura, mientras que el sistema MS requiere condiciones de alto vacío y una temperatura ambiente, por tanto, se necesita una interfase para reducir la presión y la temperatura

(fig. II.6). Generalmente, la interfase de muestreo consiste de dos conos de Cu, Ni o Pt (el más comúnmente empleado es del de Ni debido a su alta conductividad térmica y resistencia contra la corrosión). El primer cono se denomina de muestra y el segundo cono discriminador. El diámetro del orificio de los conos es de  $\leq 1$  mm y se encuentran alineados en el eje del plasma. La distancia entre las puntas de ambos conos es menor a 10 mm. La punta del cono de muestra debe localizarse en el canal central del ICP, en donde se encuentran presentes los iones). La presión entre el cono de muestra y el cono discriminador se reduce mediante un bomba mecánica (aproximadamente 2.5 mbar). Un haz molecular supersónico se obtiene después del cono de muestra (éste tiene la ventaja de que puede reducir significativamente la temperatura de las especies iónicas debido a la expansión del plasma) y en el eje del haz se localiza la punta del cono discriminador. Después de que los iones abandonan este último, se dirigen hacia el analizador de masas mediante el sistema de lentes de extracción de iones. La función de los lentes es la siguiente:

- Realinear los iones para obtener un haz colinear requerido para el filtrado y transmisión eficiente de los iones por el analizador de masas.
- Atrapar los fotones y especies energéticamente neutras emitidos por el plasma para eliminar el ruido que pueden originar si alcanzan el detector

Actualmente existen diferentes diseños de sistemas de lentes iónicas los cuales ilustran la dificultad para obtener un sistema eficiente en todo el rango de masas (fig. II.7). Además, los procesos a nivel del haz supersónico y de la óptica iónica no se conocen exactamente y se requiere mayor investigación para entender mejor el funcionamiento de esta parte del instrumento.

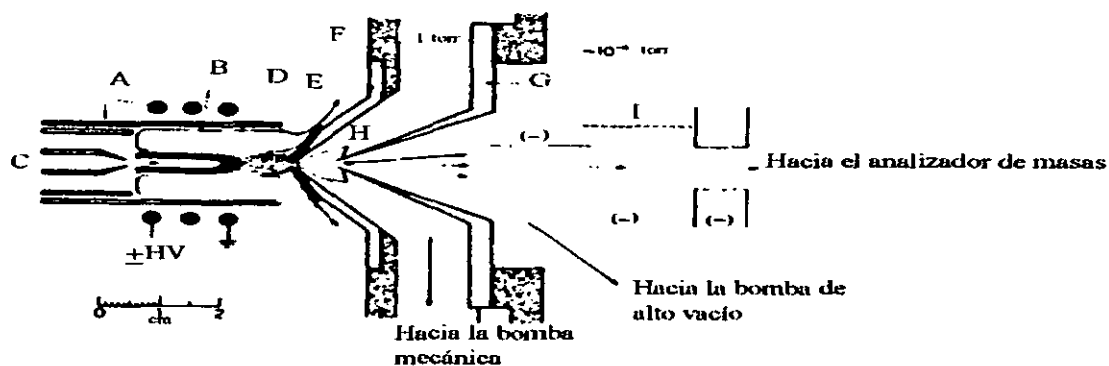


Fig. II.6 Interfase de ICP y muestreo para ICP-MS (Jarvis, K.E., et al., 1992).

Una solución de Y se inyecta dentro del plasma resultando una emisión color rojo procedente del YO excitado y una emisión color azul de  $Y^+$ . A es la antorcha y la bobina de inducción, B la región de inducción, C el flujo de gas nebulizador, D la zona de radiación inicial, E la zona analítica normal, F el cono de muestra, G el cono discriminador, H el haz supersónico e I los lentes iónicos.

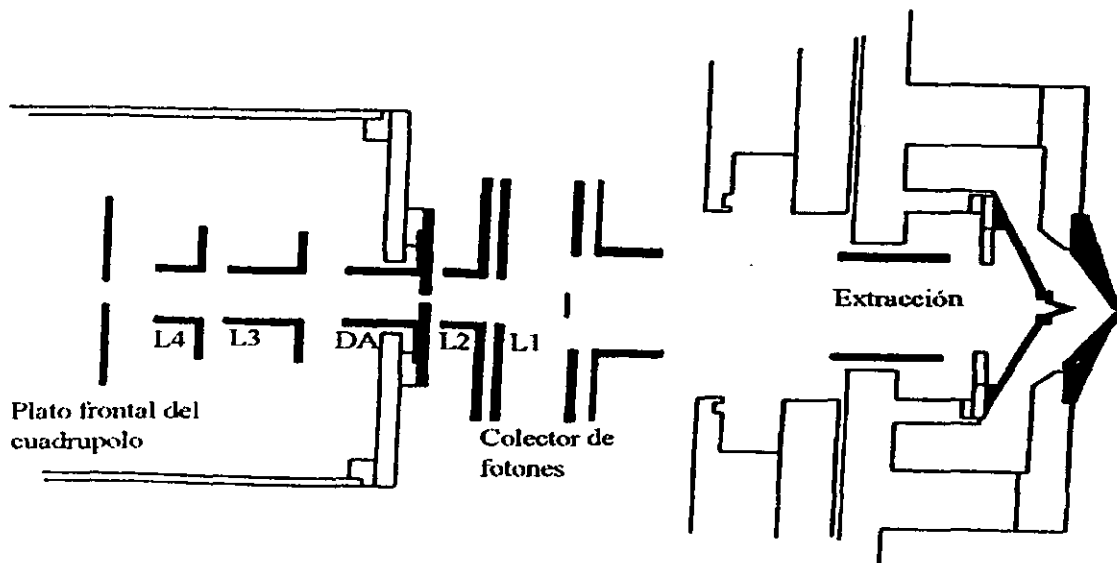


Fig. II.7 Sistema de lentes iónicas (Vandecasteele, C., et al., 1993).

El sistema consiste de un número de electrodos colocados axialmente y de manera simétrica a lo largo del eje del aparato. Un disco metálico (colector de fotones) se coloca sobre el eje para evitar que fotones y especies energéticamente neutras, procedentes del plasma, lleguen al detector. El montaje de los lentes dirige los iones alrededor del colector de fotones y a través de la apertura diferencial (DA) que separa la segunda etapa de vacío de la tercera (aproximadamente  $10^{-6}$  mbar), hacia el cuadrupolo del espectrómetro de masas. El cuadrupolo transmite iones de la relación  $m/z$  seleccionada.

El sistema de lentes iónicas provee poca o nula separación en  $m/z$  del haz compacto de iones. En el ICP-MS, esta función se realiza mediante el analizador de masas. En la fig. II.8 se muestra un diseño típico de un analizador de masas cuadrupolar. Los iones se introducen dentro del cuadrupolo a lo largo del eje, a velocidades determinadas por su energía y masa. Los voltajes aplicados de RF, desvían todos los iones en trayectoria oscilatoria a través de los rodillos cuadrupolares. Si los voltajes de RF y DC se seleccionan apropiadamente, sólo los iones de una relación  $m/z$  determinada tendrán trayectorias estables a través de los rodillos y emergerán en el otro extremo del analizador. Para la medición del número de iones que emergen del cuadrupolo se utiliza el detector denominado Channeltron (multiplicador electrónico), el cual se opera generalmente en el modo de conteo de pulsos. Mediante un amplificador los pulsos se envían a un MCA, acoplado y controlado por una computadora. Con este sistema, el análisis de masas se puede llevar a cabo del modo siguiente:

a) Barrido. Se prefiere generalmente para:

- Análisis de isótopos con masas aproximadas (ej.: tierras raras, B y Li).
- Análisis de especies con niveles de concentración similares.
- Análisis cuantitativo multielemental.

- Análisis cualitativo.
  - Elucidación de las posibles interferencias espectrales en una muestra de matriz desconocida.
- b) Salto pico-pico. Solo se miden los isótopos preseleccionados y, por tanto, se hace un uso óptimo del tiempo. Se utiliza cuando:
- Las masas de los isótopos de interés se encuentran bastante alejadas en valor.
  - Existe demasiada variación en las concentraciones de los analitos.
  - Se conocen las interferencias espectrales.
  - Se requieren mejores límites de detección.
- c) Barrido discontinuo. El analizador másico se desplaza sobre una región limitada de masas y luego brinca a la región siguiente de masas. Con el fin de conservar el detector se recomienda este método de análisis para las siguientes regiones:
- 13 a 22 uma, que comprende al N,O.
  - 32 a 42 que comprende al O<sub>2</sub> y Ar.

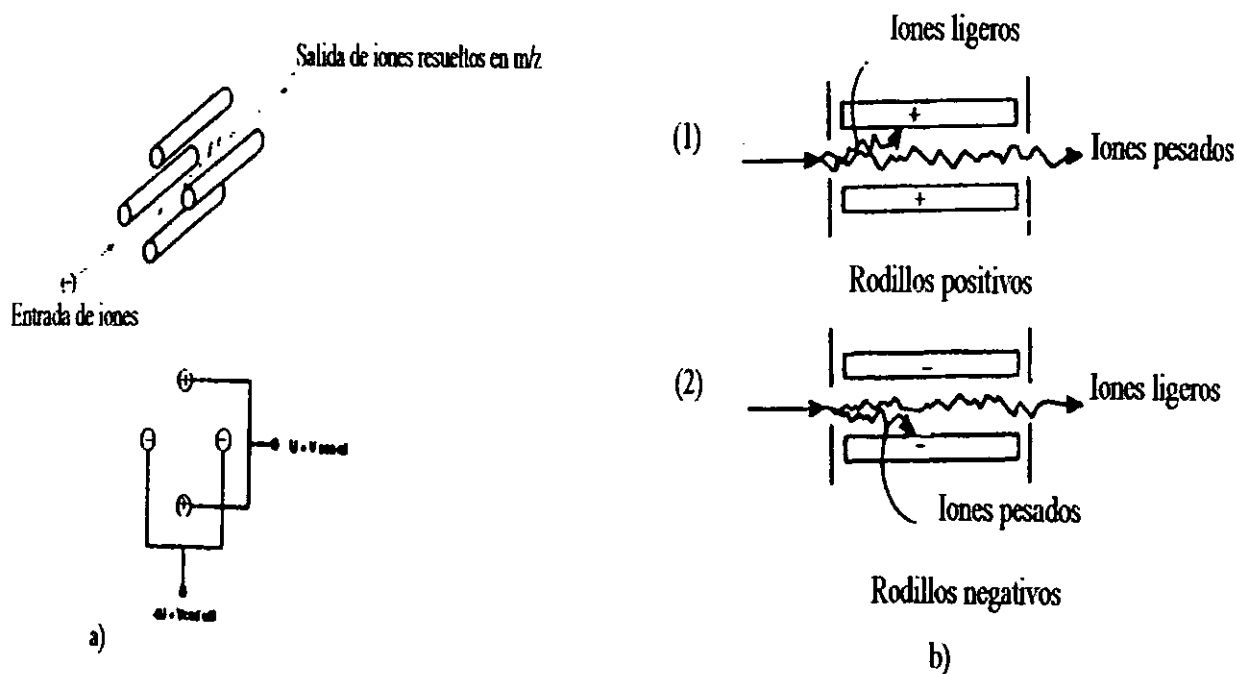


Fig. II.8 Analizador de masas cuadrupolar (Jarvis, K.E., et al., 1992)

- a) Trayectoria del ión y voltajes aplicados.
- b) Proceso de separación iónica en los rodillos del cuadrupolo.

En la fig. II.9 se muestra un arreglo típico de un espectrómetro de ICP-MS.

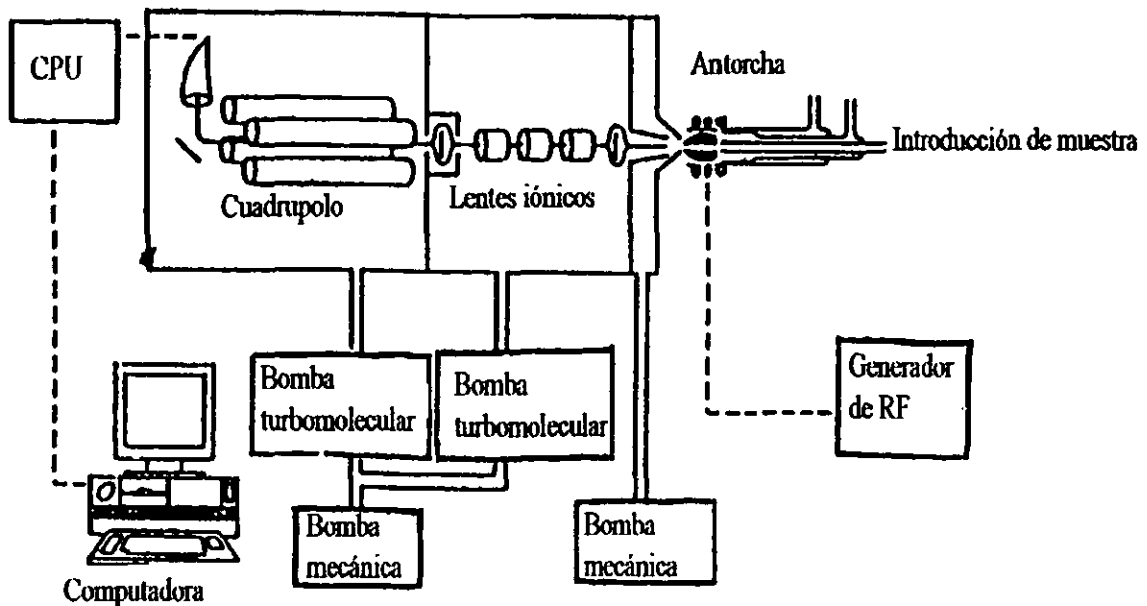


Fig. II.9 Diseño de un espectrómetro de ICP-MS, P-E SCIEX ELAN 5000 (Vandecasteele, C., et al., 1993).

El medio más común para la introducción de muestra en el ICP-MS es la nebulización de la solución de muestra empleando:

- a) Nebulización neumática. Es la más utilizada, entre los nebulizadores de este tipo se encuentran el Meinhard y el ranura V o De Galan. El último tiene la ventaja de ser más apropiado para soluciones con alta concentración de sólidos disueltos.
- b) Nebulización ultrasónica. Mejora de 3 a 10 veces la eficiencia de la anterior y por tanto proporciona reforzamiento en la sensibilidad, se emplea ocasionalmente en ICP-MS.
- c) Nebulización mediante aerosol térmico. Ofrece también mayor eficiencia que la nebulización neumática y puede mejorar los límites de detección.

Además de la nebulización, existen varias alternativas para la introducción de muestras en solución:

- Empleo de una sonda de inserción directa. La muestra se coloca sobre la punta de una sonda sólida (alambre de tungsteno, electrodo de grafito) y se inserta directamente en el centro del plasma.

- Volatilización electrotérmica. En lugar de la señal continua obtenida con la nebulización se obtienen señales transitorias. Si se analizan soluciones con alto contenido de sólidos disueltos el empleo del FIA, proporciona grandes ventajas. Boonen, S., et al., 1996, han aplicado ETV-ICP-MS para la determinación directa de Se y As en CRM de origen biológico y ambiental.

Las muestras en estado gaseoso se introducen directamente de manera muy eficiente en el ICP. Esta técnica se ha aplicado para compuestos que eluyen de un cromatógrafo, por ejemplo se introducen As y Se a partir de sus hidruros volátiles, Hg como vapor y Os como OsO<sub>4</sub>. Actualmente, la combinación de la HPLC, con ICP-MS es una poderosa técnica de acoplamiento para la especiación de As. Diferentes autores (Falk, K. , et al., 2000; McSheehy, Sh., et al., 2000; Wangkarn, S., et al., 2000) han utilizado este acoplamiento para la separación de especies de As importantes desde el punto de vista biológico y ambiental: DMAA, MMAA, AB, AC, Tetra, TMAO, Aite y Aate.

Las muestras sólidas se pueden introducir directamente, sin disolución preliminar mediante: volatilización electrotérmica, nebulización mediante chispa o arco y LA. También pueden ser introducidas como suspensiones mediante nebulización neumática. Baker, S., et al., 1999, analizaron muestras de suelo y sedimentos mediante LA-ICP-MS y Darke, S., et al., 1990, realizaron estudios sobre la LA y muestreo en suspensión para la introducción de materiales geológicos al ICP-MS.

### 1.2.2 Interferencias

Las interferencias que se presentan en ICP-MS se dividen en dos grandes grupos: “espectrales” y “no-espectrales” o “efecto de matriz” (Jarvis, K.E., et al., 1992; y Tromp, J.W. , et al., 2000).

El primer tipo se puede subdividir en 4 áreas: aquellas debidas a:

- Solapamiento isobárico
- Iones poliatómicos o aductos
- Iones de óxidos refractarios
- Especies doblemente cargadas.

El segundo grupo se puede dividir ampliamente en:

- Efectos de supresión y reforzamiento
- Efectos físicos causados por un alto contenido de sólidos totales disueltos



Como ya se ha comentado el grado de interferencia de la matriz depende de la naturaleza de la muestra y ésta puede disminuirse o eliminarse mediante una cuidadosa preparación de muestra.

### 1.2.2.1 Interferencias espectrales.

1.2.2.1.1 Solapamiento isobárico.- Se presenta cuando dos elementos tienen isótopos de, esencialmente, la misma masa. En realidad, las masas pueden diferir por una cantidad muy pequeña (0.005  $m/z$ ) la cual no puede resolverse con el sistema cuadrupolo, en este caso se usa un sistema ICP-SMS. La mayoría de los elementos en la tabla periódica tienen al menos uno, dos o tres isótopos libres de solapamiento isobárico (ej.: Co, Sm y Sn, respectivamente). Como regla general, los isótopos con masas impares están libres de solapamiento, mientras que sucede lo contrario con los de masa par. y abajo de 36  $m/z$  no existen interferencias isobáricas. En principio, cualquier interferencia isobárica puede corregirse mediante las ecuaciones del software del equipo, a continuación se ilustra un ejemplo (Jarvis, K.E., et al., 1992):

El  $^{204}\text{Pb}$  es el único isótopo no-radiogénico ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  y  $^{208}\text{Pb}$ , son productos de decaimiento radioactivo), su medición exacta es crítica, de aquí que los otros isótopos de Pb son referidos a  $^{204}\text{Pb}$ . El mercurio, aunque no está presente a altos niveles en las muestras geológicas es un contaminante común en los ácidos usados para la disolución, particularmente en el  $\text{HNO}_3$ . Es entonces necesario corregir a 204  $m/z$  para considerar la contribución del  $^{204}\text{Hg}$ . Esto se logra mediante la medición de otro isótopo del mercurio,  $^{201}\text{Hg}$  para calcular entonces la contribución relativa del Hg en la señal a 204  $m/z$  (algo similar a lo que se realiza para la corrección espectral en XRF), se obtiene entonces la siguiente ecuación, ec. II.6

$$^{204}\text{Pb} = 204_{\text{integral}} - (201_{\text{integral}} / 13.2) \times 6.8 \quad (\text{II.6})$$

Tromp, J.W., et al., 2000; utilizan los factores de corrección automática implementados en el software del ICP-MS Elan 6000 (Perkin - Elmer SCIEX), para la determinación de Ni, Zn, Se, Mo y Ba.

1.2.2.1.2 Iones poliatómicos.- Se consideran la interferencia práctica más seria en ICP-MS. Estos iones como su nombre lo indica, resultan de una combinación de dos o más especies atómicas

(ej.:ArO<sup>+</sup>). El argón, hidrógeno y oxígeno son las especies dominantes presentes en el plasma y pueden combinarse con los elementos presentes en la matriz de la muestra. Los elementos mayoritarios presentes en los solventes o en los ácidos usados durante la preparación de la muestra (ej: N, S y Cl) también participan en estas reacciones. Aunque la composición del gas extraído en la interfase se enfría aproximadamente 1µs después de abandonar el plasma pueden presentarse reacciones rápidas ión-molécula entre las especies presentes en el gas. Pueden formarse un gran número de iones poliatómicos, los más significativos se enlistan en la tabla II.2. El origen de esta clase de interferencias proviene de la geometría de la extracción de iones, de los parámetros de operación del plasma, del sistemas de nebulización y de lo más importante: la naturaleza del ácido y la matriz de la muestra.

Tabla II.2 Iones poliatómicos interferentes más comunes en ICP-MS.

<i>Isótopo analito</i>	<i>Interferentes</i>
<sup>28</sup> Si	N <sub>2</sub>
<sup>32</sup> S	O <sub>2</sub>
<sup>47</sup> Ti	PO
<sup>48</sup> Ti	SO
<sup>51</sup> V	ClO
<sup>52</sup> Cr	ArC
<sup>55</sup> Mn	ArNH
<sup>56</sup> Fe	ArO
<sup>63</sup> Cu	PO <sub>2</sub>
<sup>64</sup> Zn	SO <sub>2</sub> / S <sub>2</sub>
<sup>75</sup> As	ArCl
<sup>77</sup> Se	ArCl

1.2.2.1.3 Oxidos refractarios.- Se presentan como resultado de la disociación incompleta de la matriz de la muestra. El resultado es una interferencia 16 (MO<sup>+</sup>), 32 (MO<sup>2+</sup>) o 48 (MO<sub>3</sub><sup>+</sup>) unidades de masa sobre el pico M<sup>+</sup>. En general, el nivel relativo de óxidos esperados se puede predecir a partir de la fuerza de los enlaces monóxido de los elementos de interés. Aquellos elementos con mayor fuerza de enlace proporcionan usualmente el mayor rendimiento de iones MO<sup>+</sup>, ejemplo de ello es el Ce. Los niveles de óxidos se reportan como MO<sup>+</sup> / M<sup>+</sup>, a la forma de porcentaje, aunque la relación debería representarse como MO<sup>+</sup> / (MO<sup>+</sup> + M<sup>+</sup>). En general el nivel de óxidos rara vez excede de 1.5 % para

la mayoría de los elementos, aunque debe resaltarse que las condiciones de operación del plasma pueden influenciar la formación de iones óxido, y al igual que la formación de los iones poliatómicos, el poder de RF y la velocidad de flujo del gas nebulizador tienen un efecto significativo sobre la generación de iones  $MO^+$ .

1.2.2.1.4 Iones doblemente cargados.- En el ICP, la mayoría de los iones producidos son especies monocargadas aunque también se presentan las especies múltiplemente cargadas. El grado de formación de un ión doblemente cargado en el plasma ( $2^+$ ), está controlado por la segunda energía de ionización del elemento y la condición de equilibrio del plasma. Sólo aquellos elementos con una segunda energía de ionización mas baja que la primera energía de ionización del argón experimentan algún grado significativo de formación de iones  $2^+$ . Estos son los alcalino-térreos, algunos metales de transición y los REE. El flujo del gas nebulizador también afecta la producción de iones  $2^+$ : a velocidades bajas de flujo, la temperatura del plasma se incrementa y el equilibrio se desvía hacia altos rendimientos de iones  $2^+$ . A condiciones normales de operación la producción de estos iones es generalmente pequeña,  $< 1\%$ . En la práctica el efecto de la presencia de iones doblemente cargados se manifiesta de dos maneras: a) pequeña pérdida de señal y por tanto, sensibilidad a las especies mono-cargadas y b) el más importante: genera un número de solapamientos isotópicos a la mitad de la masa del elemento padre. Afortunadamente el número de elementos susceptibles es poco, pero se necesitan correcciones de interferencia si no es posible utilizar otro isótopo para el análisis.

Existen varias maneras para minimizar o eliminar las interferencias espectrales:

a) Optimización del instrumento. Consiste en utilizar un correcto poder de RF y de la velocidad de flujo del gas nebulizador en particular y observar el efecto significativo que estos parámetros tienen en la señal de respuesta y sobre el nivel de interferencias espectrales producidas. Tromp, J.W., et al., 2000; ajustan los parámetros instrumentales para obtener una relación de  $CeO:Ce$  menor al 3%. En algunos casos, es posible ajustar el sistema para que sólo una de dos especies interferentes se produzcan. Esta optimización selectiva se puede lograr mediante cambios en la posición del orificio del cono de muestra respecto a la bobina de inducción, combinado con el uso de baja potencia y altas velocidades de flujo del gas nebulizador, esto da como resultado que la interferencia por las especies  $Ar^+$  y  $ArH^+$  sea eliminada, mientras que el fondo espectral será dominado por las especies  $NO^+$  y  $O_2^+$ . Lo anterior corresponde a las condiciones del denominado análisis en "plasma frío". Tanner, S.D., et al., 1995, lo aplicaron para la determinación de Fe, Ca, K, Na y Li a niveles traza. La sensibilidad

bajo las condiciones de "plasma frío" parece ser una función del potencial de ionización: disminuye notoriamente encima de 8 eV dando lugar a que la técnica sea más útil para el análisis de elementos con bajo potencial de ionización. (Tanner, S.D., 1995). La transferencia del calor del plasma a la muestra es insuficiente para vaporizar elementos con altos calores de vaporización. Debido a que las condiciones de "plasma frío" favorecen la formación de iones moleculares (principalmente óxidos de elementos refractarios), es importante "monitorear" la presencia de interferencias isobáricas a 16 uma abajo de la masa de interés. Por ej., el autor reporta la interferencia de  $^{40}\text{CaO}^+$  para  $^{56}\text{Fe}$ .

b) Mezcla de gases y solventes. Un gran número de autores han reportado que la presencia de un gas molecular en el argón cambia las propiedades del plasma. Por ejemplo, la adición de un pequeño porcentaje de hidrógeno o nitrógeno permite reforzar el proceso de ionización. Esta característica se ha atribuido a la alta conductividad térmica de estos gases diatómicos los cuales permiten una mayor transferencia de energía dentro del plasma. Recientemente se han utilizado diferentes mezclas de gases con Ar para reducir los niveles de iones poliatómicos:

- Adición de ~ 5 -10 %  $\text{N}_2$  en el flujo de gas externo para reducir los niveles de  $\text{ArO}^+$  y  $\text{MO}^+$  mediante el incremento de la temperatura del plasma a 1000 K aumentando la densidad electrónica en un 30%.

- Adición de ~ 0.5% Xe al flujo central de gas puede disminuir la presencia de iones poliatómicos tales como  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{ClO}^+$ ,  $\text{ArN}^+$  y  $\text{ArO}^+$ , con una disminución aproximada del 90% de la señal.

- Introducción de  $\text{N}_2$  como gas acarreador para reducir la interferencia del  $^{75}\text{ArCl}$  en la determinación del  $^{75}\text{As}$ .

- Minimizar la cantidad de vapor de agua introducida al plasma para limitar la intensidad de la señal de las especies que contienen oxígeno. Esto se puede lograr, por ej., reduciendo la temperatura de la cámara de rocío. Falciani, R., et al., 2000, enfrían la cámara de rocío tipo Scott a 2°C para el análisis multielemental de suelos y sedimentos empleando un equipo ICP-MS HP4500.

- Usar He en lugar de Ar como el gas plasmógeno para evitar interferencias por los iones poliatómicos que contienen Ar. Jarvis, K.E., et al., 1992, reportan el empleo de un plasma de He MIP para la determinación de F, Cl y Br. También existe el  $\text{N}_2$  MIP en el cual las especies de fondo espectral están compuestas principalmente por  $\text{NO}^+$ .

- Emplear ETV como medio de introducción de muestra.

- Utilizar la tecnología aún en desarrollo de la denominada celda de colisión. Esta consiste en inyectar el haz iónico en una celda presurizada que contiene un gas de reacción o colisión. éste puede ser He,  $\text{H}_2$  o  $\text{NH}_3$ . Cuando los iones poliatómicos chocan con el gas de reacción se disocian en los átomos o

iones que los componen dando como resultado una disminución significativa de los iones poliatómicos interferentes, sin alterar la transmisión de los iones analitos. De este modo se pueden determinar elementos tales como K, Ca, Cr, Fe, Cu, As y Se a niveles ultratrazo (ppt, ng/L).

c) El acoplamiento de ICP a un espectrómetro de masas con un analizador de masas consistente en un sector magnético de doble enfoque de alta resolución en lugar del cuadrupolo, permite la separación y resolución de iones poliatómicos de los iones analito a la misma masa nominal. Actualmente, han aparecido publicaciones empleando el analizador de masas de sector de campo, denominando el acoplamiento ICP-SMS (también ICP-SFMS), en donde el analizador de masas de doble enfoque consiste en un sector magnético el cual tiene propiedades de enfoque angular y dispersión de masa y, un sector eléctrico de geometría inversa Nier-Johnson que compensa la dispersión indeseable debido a la energía de los iones producidos en la fuente de presión atmosférica del plasma. (Jakubowski, N. et al., 2000, Prohaska, Th., et al., 2000). Riondato, J., et al., 2000 señalan que una alta resolución implica una disminución en la eficiencia de transmisión de iones al detector y, por tanto, menor sensibilidad. Por ejemplo, un ajuste de resolución de 300 a 3000 reduce la sensibilidad en un factor de 20. Los autores emplearon una resolución de 7500, además del ajuste de los lentes iónicos, para eliminar la interferencia espectral del  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  sobre la señal del  $^{75}\text{As}$  obteniendo el valor de 20 ng/L para el LDI.

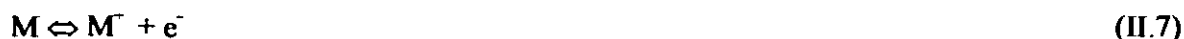
#### 1.2.2.2 Interferencias no-espectrales.

También consideradas efectos de matriz, es decir, cambios en la intensidad de la señal analítica debido a la composición de la matriz (actualmente el término “efecto de matriz” se acepta sólo cuando se desconoce el origen de la interferencia). Los parámetros instrumentales tales como: los diámetros de aperturas de los conos, el flujo de gas acarreador, la potencia de RF y la velocidad de introducción de muestra ejercen influencia sobre el efecto de matriz observado.

1.2.2.2.1 Alta concentración de sólidos disueltos. Dan lugar a la obstrucción de la apertura de entrada del cono de muestra, especialmente cuando se miden soluciones con sales de baja volatilidad. El depósito de sales disminuye el diámetro de la apertura del cono empeorando la sensibilidad y disminuyendo gradualmente la señal analítica en función del tiempo (pérdida de la señal). Jarvis, K.E., et al., 1992, reportaron deriva de la señal en períodos muy cortos de tiempo al analizar soluciones con concentraciones mayores de 500 mg/L de TDS. Actualmente, los diámetros de los orificios de los conos discriminador y de muestra son de 0.7-0.8 mm y 1.0-1.3 mm, respectivamente. Se

recomienda analizar soluciones con TDS < 2000 mg/L.. Riondato, J., et al., 2000, aplicaron los métodos de estándar interno y adición de estándar, además de dilución de la muestra para corregir los efectos de matriz observados debido a la alta concentración de sales en muestras de aguas minerales. Prohaska, Th., et al., 2000, analizaron muestras de leche materna y en polvo mediante ICP-SFMS; debido a la viscosidad de la muestra observó: a) obstrucción del nebulizador por burbujas de aire en el capilar de introducción de la muestra al equipo (originando deriva en la medición de la señal analítica, por cambios en la eficiencia de la nebulización) y b) deposición de sales en los conos. Para corregir lo anterior empleó el método del estándar interno y un factor de corrección adicional derivado de una aproximación de la composición de la matriz.

1.2.2.2.2 Efectos de supresión y reforzamiento de la señal analítica. Estos efectos dependen del número de masa del analito. La supresión de ionización se da cuando se introduce un elemento fácilmente ionizable dentro del plasma, por ej. un elemento alcalino o alcalino-térreo, éste contribuye fuertemente a la densidad electrónica del plasma desviando el equilibrio de ionización del analito disminuyendo su grado de ionización:



Una máxima ionización significa mejor sensibilidad, ésta se ve influenciada además por la profundidad de muestreo ya que un mayor tiempo de residencia del aerosol en el plasma permite una destrucción más completa de la matriz y una mayor ionización de los analitos con alto potencial de ionización.

Otra explicación a los efectos de matriz (supresión o reforzamiento) se basa en el efecto espacio-carga observado después de la extracción del haz procedente del plasma. Este se manifiesta de la siguiente manera: debido al sistema de lentes electrostáticas, sólo los iones positivos son transmitidos al espectrómetro, por tanto, el haz iónico que deja el cono discriminador adquiere rápidamente una alta densidad de iones positivos. En ausencia de matriz los iones positivos son principalmente  $Ar^+$  y  $O^+$ . La presencia de matriz incrementa los iones positivos en el haz extraído (por ej.,  $Na^+$  en matriz salina). Estos iones (sobre todo los originados por los elementos más pesados de la matriz) repelen los iones analito y debido al incremento de espacio-carga es más difícil enfocar el haz iónico mediante los lentes electrostáticos alrededor del colector de fotones y a través de las aperturas del sistema de lentes iónicos. El efecto espacio-carga es mayor sobre los iones analito más ligeros y son los que se

pierden en el haz iónico transmitido. Uggerud, H. Th., et al., 1999, estudiaron este efecto durante la determinación de As y Sb mediante ETV-ICP-MS. Esta es la base de los efectos observados en matrices ácidas (Vandecasteele, C. et al., 1993). Falciani, R., et al., 2000, observó supresión de la señal por el HNO<sub>3</sub> para elementos con alto potencial de ionización (As, Cd y Zn) y lo atribuye en este caso en particular a un enfriamiento del plasma debido a que se consume energía del mismo para destruir la matriz disminuyendo de este modo el grado de ionización de los elementos con alto potencial de ionización. La señal puede recuperarse ajustando la potencia de RF del plasma. Sin embargo, también se atribuye la supresión (o pérdida) de la señal analítica por las matrices ácidas debido a la variación en la viscosidad de la muestra (se mencionó anteriormente que altera la eficiencia de la nebulización). Los métodos de corrección de interferencias que se aplican son estándar interno y de igualación de matriz.

Para la corrección de las interferencias no-espectrales se emplean diversos métodos:

- a) Dilución de la muestra. Mediante este procedimiento la sensibilidad es disminuída, incrementando los LD obtenidos mediante ICP-MS.
- b) Igualación de matriz. Esto se aplica a matrices de composición sencilla (por ej., metales), pero no a matrices complejas de composición variada.
- c) Uso de un estándar interno. Un estándar interno es un elemento añadido en concentración conocida e igual a muestras y estándares. La señal analítica será la señal del analito dividida por la señal del estándar interno. Este método corrige las fluctuaciones aleatorias de la señal y las variaciones sistemáticas de la señal analítica en muestras y estándares debidas a los efectos de la matriz. Por tanto, el elemento seleccionado como estándar interno debe ser influenciado de la misma manera que el analito. Además se puede mejorar la precisión seleccionando un elemento con masa próxima a la del analito. Algunos elementos empleados como estándar interno son los siguientes: Be para masas bajas, Co para metales de transición, In para masas medias y Tl para masas altas.
- d) Adición de estándar. Corrige los efectos de matrices de composición compleja o desconocida. En este procedimiento se añaden cantidades conocidas del elemento de interés a la muestra. La curva de calibración se construye con la muestra fortificada y la concentración de la muestra es obtenida mediante extrapolación.
- e) Separación química. Este método permite la preconcentración del analito evitando interferencias espectrales. Los iones metálicos, por ejemplo se retienen sobre columnas de intercambio iónico y se eluyen de la columna para su análisis. Esto se aplica en estudios de especiación empleando HPLC-

ICPMS. La generación de hidruros también es un medio de separación química. Machado, L.F.R., et al., 1998, utilizaron la generación electroquímica y química de la arsina ( $\text{AsH}_3$ ) para la determinación de As en aguas naturales mediante ICP-MS.

f) ID-ICP-MS. El fundamento de este método cuantitativo es la medición del cambio en la relación de las intensidades de la señal para dos isótopos seleccionados del elemento de interés, antes y después de la adición a la muestra, de una cantidad conocida de una solución enriquecida con uno de los isótopos. Esta medición permite el cálculo de la concentración del elemento en la muestra. Jarvis, K.E., et al., 1992, ejemplifican lo anterior con la determinación de Cd utilizando la relación  $^{114}\text{Cd} / ^{111}\text{Cd}$ . El método se aplica a cualquier elemento con dos isótopos estables como mínimo, o a elementos mono-isotópicos con un radioisótopo disponible de larga vida (por ej. Mn).



## 1.3 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X POR DISPERSION DE LONGITUD DE ONDA

### 1.3.1 Generalidades

La espectrometría de emisión de rayos-X es una técnica instrumental pseudo-no-destructiva basada en la medición de longitudes de onda e intensidades de las líneas espectrales de rayos-X características de los elementos químicos, emitidas por excitación secundaria. Los rayos-X son radiación electromagnética con  $\lambda$  entre  $10^{-3}$  y 10 nm. La energía y longitud de onda de los fotones de rayos-X se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$E \text{ (eV)} = hc / \lambda e = 12.396 / \lambda \text{ (\AA)} \quad (\text{II.7})$$

donde  $E$  es la energía del fotón,  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz y  $e$  la carga del electrón.

Los rayos-X son emitidos a través del bombardeo de la materia con: a) partículas aceleradas tales como electrones altamente energéticos, protones ( $^1\text{H}^+$ ), deuterones ( $^2\text{H}^+$ ), partículas  $\alpha$  ( $^4\text{He}^{2+}$ ) o iones más pesados y b) mediante radiaciones de alta energía a partir de un tubo de rayos-X (XRF) o de una fuente radioactiva (rayos- $\gamma$ ).

Cuando un fotón de rayos-X suficientemente energético interactúa con un átomo, varios fenómenos toman lugar. Una interacción implica la transferencia de energía del fotón a uno de los electrones del átomo (por ejemplo, un electrón del orbital K), expulsándolo. La distribución de los electrones en el átomo ionizado se encuentra así fuera de equilibrio y en un tiempo extremadamente corto regresa al estado normal, mediante transiciones electrónicas de capas más externas. Cada transferencia electrónica, por ejemplo del orbital L al K, representa una pérdida en la energía potencial del átomo; esta energía reaparece como un fotón (en este caso un fotón  $K\alpha$ ) cuya energía es la diferencia entre las energías de enlace de los dos orbitales. Uno de los dos procesos siguientes puede tomar lugar: a) el fotón de rayos-X se libera del átomo y contribuye a la radiación característica del átomo y, b) el fotón se absorbe dentro del átomo mismo y ioniza el átomo en una capa más externa; por ejemplo, un fotón  $K\alpha$  puede expulsar un electrón L, M o N (efecto Auger o efecto de absorción fotoeléctrica).

De este modo, el átomo ionizado llega a ser una fuente de radiación. Las transiciones electrónicas son particulares y características del elemento ionizado. Estas son denominadas líneas espectrales de rayos-X. La fig. II.10 muestra las transiciones electrónicas de estados de mayor a menor energía que ocurren en la espectrometría de rayos-X. Las transiciones electrónicas están limitadas por una serie de reglas de selección basadas en los cuatro números cuánticos de cada electrón (Bertin, E. P., et al., 1978).

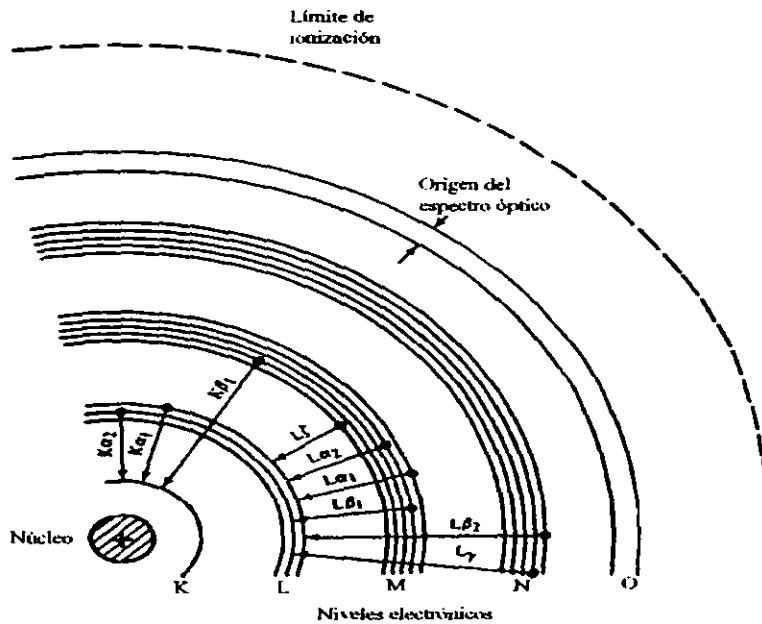


Figura II.10 Transiciones que dan lugar a los rayos X (Vandecasteele, C., et al., 1993).

En la espectrometría de XRF, la energía que los rayos-X deben tener como fuente de excitación para que los electrones sean expulsados de los átomos de un elemento, corresponde a la longitud de onda del borde de absorción de los rayos-X. Entonces, solamente los rayos-X con longitudes de onda más cortas (mayor energía del fotón) que un extremo de absorción específico, serán suficientemente energéticos para expulsar el electrón del orbital correspondiente. La longitud de onda de los bordes de absorción disminuye con el incremento del número atómico. Por su parte, el coeficiente de absorción másico ( $\mu$ ), es decir, el “poder de detención” de los rayos-X, disminuye conforme disminuye la longitud de onda. Esto se debe a que acorde a la disminución de la longitud de onda la energía del fotón aumenta y, por tanto, también se incrementa su poder de penetración.

Un análisis espectroquímico por rayos-X involucra seis fases esenciales, como se indica a continuación:

a) Preparación y presentación de la muestra (una de las fuentes principales de error según Blank, A. B., et al., 1998, quienes revisan y comparan varios métodos de preparación reportados en la literatura durante el período de 1987-1996).

b) Excitación de los átomos de los elementos presentes en la muestra para obtener su espectro lineal característico de rayos-X. La fig. II.11, muestra un tubo de rayos-X (emisor de radiación primaria). Generalmente, se utilizan elementos de número atómico alto como ánodo (Fe, Co, Cr, Cu, Mo, Ag, W, Pt y Au).

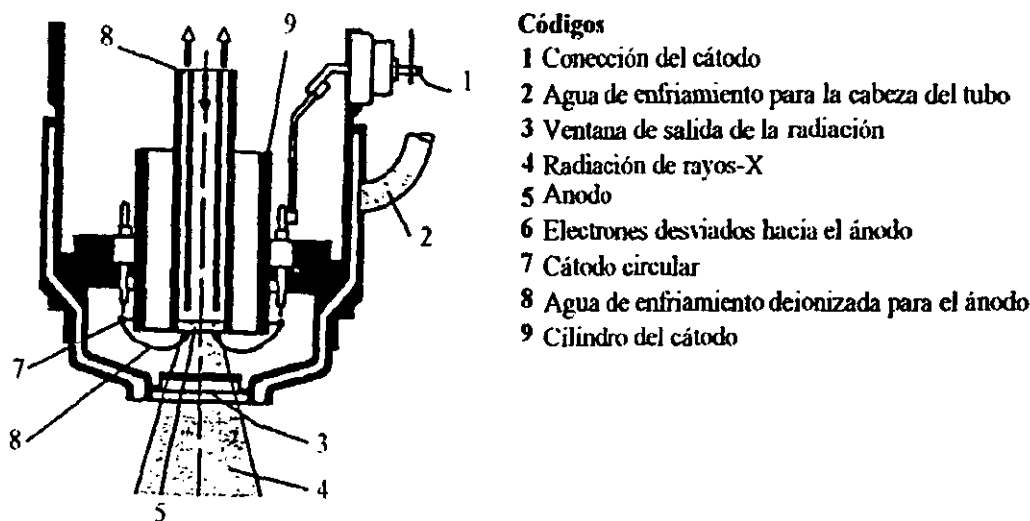


Figura II.11 Tubo de rayos-X AG 66. (Siemens Aktiengesellschaft, 1992-1994).

c) Dispersión (separación) de la radiación para la medición de la línea del elemento de interés. Existen dos modos de dispersión de los rayos-X emitidos:

i) WDXRF.- Los rayos-X emitidos por la muestra (radiación secundaria) se dispersan espacialmente en longitudes de onda por difracción mediante un cristal o pseudo-cristal analizador basándose en la ley de Bragg (fig. II.12):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II.8})$$

donde  $n$  es el orden de difracción del haz difractado y es numéricamente igual a la diferencia de la trayectoria, en longitudes de onda, para planos sucesivos;  $d$  es el espacio interplanar de los planos de

difracción ( $\text{\AA}$ ) y  $\theta$  el ángulo entre los rayos-X incidentes y los planos de difracción. Los espectrómetros de rayos-X están calibrados usualmente en términos de  $2\theta$ , el ángulo entre el haz difractado y el haz incidente sin desviar. Existen diversos cristales disponibles comercialmente, usualmente se seleccionan aquellos con un valor de  $d$  tal que  $20^\circ < \theta < 80^\circ$ . Los más comunes son LiF, pentaeritrol, PET, fosfato diácido de amonio, ADP, OVO-55 (W, Si) y Ge.

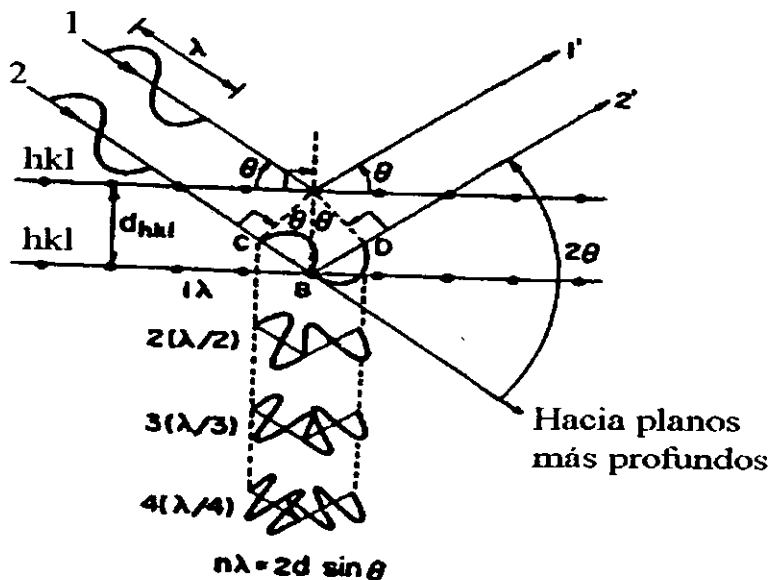


Fig. II.12 Difracción por cristales (Bertin, E.P., 1978).

Ley de Bragg, mostrando el origen de los órdenes 2, 3 y 4.

ii) EDXRF.- El detector recibe todas las líneas de rayos-X de la muestra simultáneamente. Para cada fotón de rayos-X incidente, el detector genera un pulso de corriente eléctrica con una amplitud proporcional a la energía del fotón. La salida es amplificada y analizada por un analizador multi-canal.

d) Detección o conversión de los fotones de rayos-X en pulsos de corriente eléctrica: en casi todos los espectrómetros de rayos-X la amplitud de cada pulso es proporcional a la energía del fotón de rayos-X. Los tres detectores más comunes son:

i) De ionización de gas.

- Contadores sellados, útiles para rayos-X de energía intermedia (Cl  $K\alpha$  a Ni  $K\alpha$ ).

- Contadores de flujo, útiles para la detección de rayos-X de baja energía (B  $K\alpha$  a S  $K\alpha$ ).

ii) De centelleo: utilizados para la detección de rayos-X de alta energía (a partir de Ni  $K\alpha$ ).

iii) Semiconductores del estado sólido, éstos son utilizados exclusivamente en EDXRF debido a la alta resolución de energías que poseen.

e) Conversión y medición de la señal proporcionada por el detector.

f) Identificación de los elementos presentes en la muestra (análisis cualitativo) y/o reducción de los datos de intensidad de rayos-X a concentraciones analíticas (análisis cuantitativo).

Los instrumentos WDXRF son de tipo secuencial (anализador monocanal, con un detector y un cristal) o simultáneo (multicanal, con varios detectores y cristales fijos alrededor de una fuente de excitación y un portamuestras), mientras que los instrumentos de EDXRF son de tipo simultáneo (cuenta con analizador multicanal). En la fig. II.13 se representa la geometría de un espectrómetro secuencial WDXRF.

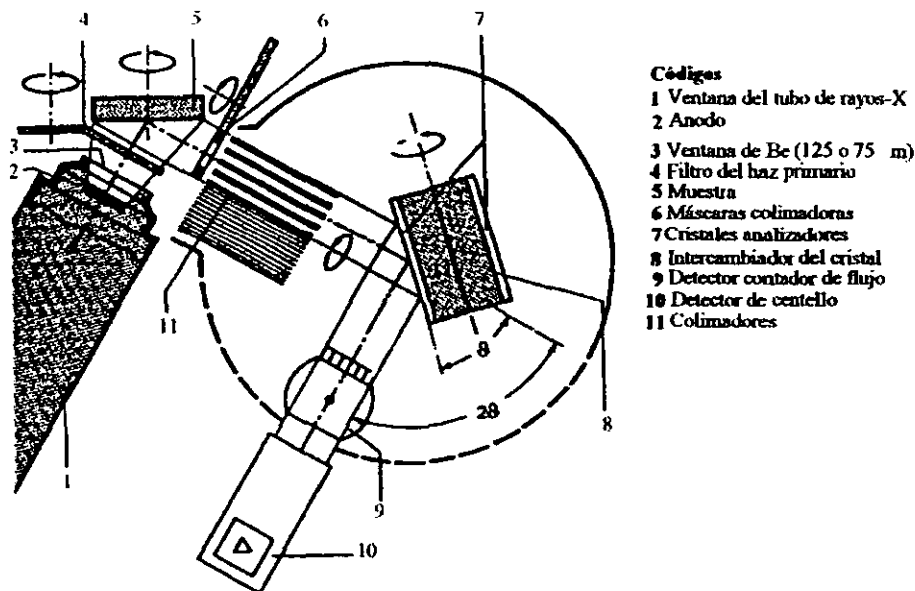


Figura II.13 Espectrómetro secuencial de WDXRF SRS 3000 (Siemens Aktiengesellschaft, 1992-1994)

### 1.3.2 Interferencias

La técnica de XRF encuentra amplia aplicación en el análisis de materiales geológicos, aceros, cementos y otros materiales, además de muestras ambientales. Sin embargo, el análisis espectroquímico de rayos-X enfrenta problemas potenciales como lo son las interferencias debido a la

composición química de la matriz (efectos de absorción-reforzamiento), las interferencias debido a las características físicas de la muestra (textura de la superficie y efectos de heterogeneidad), las interferencias espectrales y los criterios de desempeño analítico (precisión, exactitud, sensibilidad y resolución).

### 1.3.2.1 Interferencias de la matriz

1.3.2.1.1 Efectos de absorción-reforzamiento.- Tienen su origen a partir de los siguientes fenómenos:

- a) La matriz absorbe los rayos-X primarios; ésta puede tener un mayor o menor coeficiente de absorción que el analito para los rayos-X primarios y, por tanto, puede absorber o transmitir aquellas  $\lambda$  que excitan la línea del analito más eficientemente, es decir, aquéllas cerca del lado de longitud de onda corta del borde de absorción del analito (*efecto de absorción primaria*)
- b) La matriz absorbe la radiación secundaria (*efecto de absorción secundaria*)
- c) La matriz emite sus propias líneas características, las cuales pueden caer en el lado de longitud de onda corta del borde de absorción del analito y, por tanto, excitar al analito para que emita la radiación además de la excitación provocada por los rayos-X primarios (*reforzamiento*). Debido a que la radiación secundaria es una longitud de onda discreta, mientras que la primaria es un espectro continuo, el efecto de absorción secundaria es más severo que el efecto de absorción primaria, pero se puede predecir, evaluar y corregir más fácilmente.

Los efectos de absorción-reforzamiento pueden ser clasificados de dos maneras:

1.3.2.1.1.1 Basándose en su efecto sobre la intensidad de la línea analítica, éstos pueden ser efectos de absorción positivos o negativos o efectos de reforzamiento verdaderos o aparentes.

- a) En el efecto de absorción positivo la matriz tiene un coeficiente de absorción menor que el analito para la radiación primaria y, la intensidad para una concentración específica del analito es mayor que la predicha por la siguiente ecuación:

$$I_{AM} = W_{AM} I_{AA} \quad (II.9)$$

donde  $I_{AM}$  es la intensidad de una línea espectral de un elemento  $A$  en la matriz  $M$ ,  $W_{AM}$  es la fracción en peso del analito en la matriz e,  $I_{AA}$  es la intensidad lineal del analito puro.

- b) En el efecto de absorción negativo la matriz posee un coeficiente de absorción mayor que el analito y, la intensidad es menor que la predicha.
- c) En el efecto de reforzamiento verdadero, una o más líneas espectrales de los elementos de la matriz tienen  $\lambda$  más cortas que el borde de absorción del analito. De este modo, la matriz origina la excitación secundaria además de la excitación provocada por la fuente primaria de rayos-X y la intensidad es mayor que la predicha por la ecuación II.9. Este efecto puede ser directo o terciario. Si se considera un sistema ternario, donde  $A$  es el analito,  $B$  y  $C$  elementos de la matriz; en el efecto directo  $\lambda_B$  y  $\lambda_C$  excitan directamente a  $\lambda_A$ , mientras que en el efecto terciario  $\lambda_C$  excita a  $\lambda_B$ , y ésta a su vez a  $\lambda_A$ .
- d) El efecto de reforzamiento aparente es un efecto positivo de absorción. La intensidad de la línea analítica es mayor y se debe únicamente a la baja absorción de la matriz, pues ésta no da lugar a excitación secundaria.

1.3.2.1.1.2 Basándose en su origen, los efectos de absorción-reforzamiento pueden ser no-específicos (generales), específicos, secundarios (segundo orden), o inusuales (especiales).

- a) Los efectos no-específicos surgen de las diferencias en los coeficientes de absorción del analito y los elementos de la matriz para las radiaciones primaria y secundaria. Generalmente sólo se involucra la absorción.
- b) Los efectos específicos se manifiestan como resultado de la interacción de las líneas espectrales de la matriz y del analito y de la proximidad de sus extremos de absorción.
- c) Los efectos de segundo orden surgen como resultado de la influencia de la totalidad de la matriz sobre los dos efectos anteriores o sobre un determinado par analito-elemento de la matriz.
- d) Los efectos especiales incluyen casos en donde la intensidad del analito permanece constante o disminuye conforme la concentración del analito se incrementa.

En general, los efectos de absorción-reforzamiento son imperceptibles en especímenes finos o máximos pero constantes en los especímenes infinitamente gruesos. Actualmente, los espectrómetros de XRF incluyen los algoritmos de corrección para este tipo de interferencias en el software. Sin embargo, este tema es aún motivo de estudio, como es el caso de Tan, B., et al., 1998; quienes dedujeron teóricamente un modelo matemático de corrección calculando los denominados coeficientes básicos de influencia o coeficientes básicos de corrección  $\alpha$  y  $\beta$  para el efecto matriz

multicomponente, aplicándolo al análisis de Cr en aceros con alta concentración de Ni. El significado físico de tales coeficientes es el siguiente:

$\alpha'_{ij}$  = relación variable relativa de la fluorescencia primaria del elemento  $i$  provocada por la diferencia de absorción entre el elemento  $i$  y el elemento  $j$ .

$\alpha''_{ij}$  = proporción de la fluorescencia secundaria excitada por el elemento  $j$  por unidad de concentración respecto a la fluorescencia total.

$\beta'_{ijk}$  = proporción de la fluorescencia terciaria excitada por el elemento  $k$  mediante  $j$ , respecto a la fluorescencia total.

En el caso particular del presente trabajo de investigación se emplea el algoritmo de Lachance y Traill (Tertian, R., et al., 1982), indicado como modelo "Concentración I" en el software del espectrómetro de WDXRF:

$$C_i = R_i (1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j) \quad (\text{II.10})$$

donde  $C_i$  es la concentración del elemento fluorescente,  $C_j$  la concentración del elemento con influencia sobre la emisión fluorescente del elemento  $i$ ,  $R_i$  la intensidad relativa de fluorescencia del elemento  $i$ , respecto a la intensidad medida cuando  $C_i = 1$  (ec. II.11),  $\alpha_{ij}$  se define en la ecuación II.12.

$$R_i = I_i / I_{i,1} \quad (\text{II.11})$$

$$\alpha_{ij} = K_{ij} - 1 \quad (\text{II.12})$$

donde  $K_{ij}$  es el coeficiente de matriz y representa la influencia particular del elemento  $j$  sobre la emisión fluorescente del elemento  $i$  (ec. II.13).

$$K_{ij} = \mu_j^* / \mu_i^* \quad (\text{II.13})$$



donde  $\mu^*$  se denomina coeficiente másico de absorción efectivo o combinado y se obtiene sumando los coeficientes másicos de absorción a la longitud de onda de la radiación incidente y a la longitud de onda del elemento fluorescente.

Los métodos analíticos empleados para la corrección de los efectos de absorción-reforzamiento se indican a continuación:

- a) Método por calibración directa.
- b) Estándar interno.
- c) Empleo de rayos-X dispersados. Se utilizan las líneas espectrales o el espectro continuo emitidos por el tubo de rayos-X u otra fuente de excitación, los cuales son dispersados por la muestra para compensar los efectos de absorción-reforzamiento, tamaño de partícula, textura superficial y errores instrumentales. La función de calibración es  $I_A / I_{sc}$  contra concentración de analito, en donde  $I_A$  es la intensidad neta de la línea analítica e  $I_{sc}$  es la intensidad del fondo espectral.
- d) Dilución de la matriz (Fusión).
- e) Preparación de especímenes de espesor fino.
- f) Adición de estándar.
- g) Corrección matemática.

### 1.3.2.1.2 Características físicas de la muestra

1.3.2.1.2.1 La intensidad de la línea analítica puede ser afectada por la textura superficial de una muestra sólida al variar la composición y el tamaño de partícula. La intensidad es afectada no solamente por la aspereza de la superficie, sino también por la orientación de las partículas de la muestra pulverizada respecto a las direcciones de los haces de rayos-X primarios y secundarios.

La textura superficial puede dar lugar a uno o más de los siguientes efectos:

- a) La longitud de la trayectoria de los rayos-X primarios y secundarios (radiación analítica) dentro de la muestra puede variar de punto a punto.
- b) La topografía de la superficie puede obstruir el alcance de los rayos-X primarios y la salida de los rayos-X secundarios de ciertos puntos de la superficie. Cabe aquí definir el término espesor efectivo de capa, el que está determinado por la profundidad de la cual emergen los rayos-X secundarios y no por la profundidad a la cual pueden penetrar los rayos-X primarios.

c) Finalmente, la topografía extremadamente gruesa puede modificar la distancia efectiva entre el ánodo del tubo de rayos-X y la muestra.

1.3.2.1.2.2 La función de heterogeneidad depende del tamaño de partícula y de la composición química del analito en las diferentes fases de la muestra (“efecto mineralógico”). Generalmente se ha observado que la intensidad de fluorescencia aumenta conforme: a) la disminución del tamaño de partícula y, b) el incremento de la distancia promedio entre los átomos fluorescentes de los compuestos de la especie de interés.

Estas interferencias se corrigen: a) pulverizando la muestra, b) igualando las características físicas entre muestras y estándares, c) utilizando otro procedimiento de preparación de muestra y, d) si los efectos originados por este tipo de interferencias no son críticos, rotando la muestra durante la determinación.

### 1.3.2.2 Interferencias espectrales

Estas son definidas en XRF como aquellas que surgen cuando: los fotones de una línea espectral diferente a la de interés entra al detector en el ángulo  $2\theta$  de la línea analítica o los pulsos provenientes de una línea diferente a la analítica entran a la ventana del selector de altura de pulsos. Esta definición se aplica a interferencias espectrales de  $\lambda$  y energía, respectivamente. Físicamente las líneas espectrales interferentes tienen su origen en: la muestra, el material de soporte del porta-muestras (polímero Mylar, papel filtro, etc.), el tubo de rayos-X, o en el material de la máscara utilizada; particularmente en EDXRF, la emisión proveniente del cristal es fuente de interferencias de este tipo.

En el presente documento nos enfocaremos a las interferencias espectrales de longitud de onda, las que pueden ser clasificadas en las siguientes cuatro categorías:

1.3.2.2.1 Superposición de las líneas de primer orden de las mismas series (K, L, M) de los elementos vecinos o adyacentes en la tabla periódica.

1.3.2.2.2 Superposición de las líneas de primer orden de diferentes series. A esta categoría pertenece la interferencia que se presenta en las muestras del presente trabajo de investigación, As  $K\alpha$  ( $\lambda$  1.177 Å) y Pb  $L\alpha_1$  ( $\lambda$  1.175 Å).

1.3.2.2.3 Superposición de las líneas K de primer orden y de órdenes superiores de elementos de mayor número atómico.

1.3.2.2.4 Superposición de las líneas L de primer orden y líneas K de órdenes superiores de elementos de menor número atómico. Interferencias similares pueden presentarse entre las líneas  $L\beta_1$  y las líneas de segundo orden  $K\beta$  de estos elementos.

Las líneas de quinto orden o superiores, las líneas satélite y las líneas M y N son rara vez un problema en XRF, excepto que la línea de interés sea débil (de poca intensidad). Las líneas satélite se originan cuando en un átomo doblemente ionizado, por efecto Auger, se emite un fotón de rayos-X con una longitud de onda ligeramente diferente a la correspondiente a la misma transición electrónica en un átomo ionizado una vez.

Los métodos más prácticos para la reducción de interferencias espectrales son los siguientes:

- a) Discriminación por análisis de pulsos (para líneas de diferente orden de difracción).
- b) Selección de una línea analítica alterna.
- c) Selección de una línea de mayor orden (mejor dispersión, pero menor sensibilidad).
- d) Empleo de colimador más fino entre el cristal analizador y el detector.
- e) Empleo de cristal analizador con mayor resolución (menor  $2d$ ).
- f) Empleo de diferente fuente de excitación (ej., cambio del ánodo del tubo de rayos-X).
- g) Reducción de la corriente del tubo de rayos-X (si la línea interferente tiene menor intensidad que la línea analítica).
- h) Excitación selectiva (si la línea interferente tiene potencial de excitación mucho más alto que la línea analítica).
- i) Empleo de filtros con bordes de absorción de longitud de onda mayor que la del elemento interferente.

Otra posibilidad es el uso de correcciones numéricas, como la reportada por Tertian, R., et al., 1982; en el análisis de Cr ( $K\beta$ , 2.085Å) y Mn ( $K\alpha$ , 2.10Å). Las dos líneas están parcialmente separadas, por tanto, las intensidades aparentes ( $I_{i, app}$ ) se pueden medir normalmente. Las siguientes ecuaciones se aplican para obtener las intensidades verdaderas:

$$I_{Mn, app} = I_{Mn, verdadera} + f_{Mn, Cr} I_{Cr, verdadera} \quad (II.14)$$

$$I_{Cr, app} = I_{Cr, verdadera} + f_{Cr, Mn} I_{Mn, verdadera} \quad (II.15)$$

donde  $f$  = coeficientes de interferencia (determinados a partir de los blancos que contienen solo uno de los dos elementos).

### 1.3.3 PREPARACION DE MUESTRAS

El desarrollo de una metodología adecuada de preparación de muestra y la etapa de muestreo son factores claves en la calidad de los resultados obtenidos en un análisis químico y, por tanto, en la validación de una técnica (van der Veen, A.M.H., et al., 1998).

#### 1.3.3.1 Análisis de polvos sueltos y muestras compactadas.

La muestra seca y pulverizada se coloca en un recipiente con una ventana de Mylar y se aplica al análisis de elementos traza en materiales geológicos, minerales polimetálicos, catalizadores a base de  $Al_2O_3$  y, particularmente As en muestras ambientales (mediante WDXRF, Chappell, J., et al., 1995 y; por EDXRF utilizando calibración directa, Nguyen, T.H., et al., 1998). Las limitantes de este procedimiento son: la presencia de interferencias espectrales, los bajos límites de detección y los errores sistemáticos en la medición originados por la no-uniformidad del tamaño de partícula y la textura de la superficie. Las muestras fáciles de compactar no necesitan plastificantes; tal es el caso de sangre liofilizada, suelos, heno, polvo atmosférico, rocas, materiales ferrosos y lodos de plantas de tratamiento. Las sustancias difíciles de compactar requieren de la adición de plastificantes, entre éstos se encuentran: óxido de uranio (IV) y ácido bórico mezclado con carbonato o parafina.

#### 1.3.3.2 Fusión.

Este método se recomienda para obtener mayor precisión en la determinación de elementos mayoritarios en matrices complejas, además de la re-fundición del material. El método de fusión con

fundentes especiales es el método preparativo más común en el análisis por fluorescencia de rayos-X, XRFA, aplicado a materiales que no pueden ser re-fundidos sin descomposición y a temperaturas razonables. Obviamente la dilución de la muestra da como resultado una reducción en la sensibilidad analítica.

Bennett, H., et al., 1992; señalan tres condiciones que demuestran la universalidad de las técnicas de fusión a pesar del considerable consumo de tiempo que éstas requieren:

a) Las muestras deben ser homogéneas, evitando diferencias en el tamaño de partícula y en la mineralogía, de tal modo que la matriz sea la misma para muestras y estándares. El espécimen obtenido es una perla o solución vitrificada.

b) La dilución de la muestra reduce los efectos interelementales (absorción-reforzamiento).

c) Este método preparativo permite que óxidos puros y carbonatos sean utilizados como estándares, de tal modo que una misma calibración con estándares sintéticos sea útil para casi cualquier tipo de muestra. Se evita así el empleo de CRM involucrando una ligera pérdida de exactitud.

La técnica original de fusión Claisse, se propuso hace 40 años y consistía en la fusión de la muestra con bórax. Actualmente, con el fin de mejorar la disolución de la muestra en el fundente, han surgido muchas variaciones del método original respecto a la relación muestra:fundente (Ellis, A.T., et al., 1998), además del empleo de nuevas sustancias utilizadas como fundentes (tetraborato de sodio, tetraborato de litio, metaborato de litio, fierro puro, metaborato de litio y piro-sulfato de potasio, tetraborato y carbonato de litio, óxidos de bismuto y boro). Esta técnica se aplica ampliamente en el análisis de lodos de plantas de tratamiento, aleaciones y minerales a base de hierro, cementos y muestras geológicas. En matrices silíceas como suelos, es necesario determinar los componentes mayoritarios de la matriz para calcular el factor de corrección por efecto de éstos en la determinación de elementos traza (Chappell, J. et al., 1995), además de la pérdida por ignición, LOI (pérdida de componentes volátiles: agua, dióxido de carbono, compuestos de azufre y halogenados). Los componentes mayoritarios en este tipo de matrices se expresan como óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SrO}$  y  $\text{SiO}_2$ ).

#### 1.3.3.3 XRFA no destructivo de muestras sólidas

Este método permite el análisis directo de materiales tales como perlas naturales y joyería, aunque en el último caso la exactitud es difícil de alcanzar debido a la forma y tamaño de las muestras.

#### **1.3.3.4 XRFA directo de muestras en solución**

Esta técnica se utiliza para la determinación de elementos con líneas de emisión características capaces de penetrar la película Mylar del portamuestras. Estos métodos preparativos emplean frecuentemente calibración por estándar interno con Ni, Y o Nb. Nguyen, T.H., et al., 1998; utilizaron Sc e Y para la deteminación de As en muestras ambientales por EDXRF.

#### **1.3.3.5 Especímenes cuasi-sólidos**

Estos son más recomendados que los especímenes líquidos para XRFA. Este procedimiento consiste en la congelación de la muestra o en la adición de agentes que incrementen la viscosidad de las muestras líquidas. Se ha utilizado eicosano para el análisis de combustibles, mezcla de amilopectinas y etilén-glicol para soluciones alcalinas, gelatina o agar en el análisis de agua potable y residuos del proceso de producción de GaAs. La gráfica de calibración se construye utilizando el método de estándar interno.

#### **1.3.3.6 Especímenes de fino espesor**

Utilizando este método de preparación de muestras se reducen los efectos de absorción de la radiación primaria y secundaria, pero debido a que la señal analítica es obtenida a partir de una pequeña cantidad de muestra, se permite solamente la determinación de elementos en concentraciones altas. El método de TRXRF, permite el análisis de este tipo de muestras, con límites de detección de 2 a 3 órdenes de magnitud más bajos que la XRF convencional. Esto es debido a que el componente del fondo espectral, denominado radiación incidente primaria y radiación dispersada, lleva a cabo reflexión total sobre la superficie de la muestra y no llega al detector.

#### **1.3.3.7 Preconcentración**

El XRFA directo se caracteriza por límites de detección relativamente altos; por tanto, en nuestros días, la técnica se combina frecuentemente con la preconcentración de los analitos a partir de soluciones o fases gaseosas. Para tal propósito se emplean varios métodos: evaporación de las soluciones, filtración de suspensiones o aerosoles (en el análisis de partículas sólidas de un sistema disperso), precipitación, coprecipitación, adsorción/absorción o extracción de los elementos a determinar a partir de soluciones, electrodeposición y cristalización de soluciones acuosas. Algunas veces se utiliza la disolución selectiva de algunas fases del material de muestra. Entre los métodos empleados se encuentran: adsorción por membranas en modo dinámico mediante bombas

## **2. TECNOLOGIA DE MICROONDAS PARA LA PREPARACION DE MUESTRAS EN SOLUCION**

La automatización de los pasos preliminares de un análisis es uno de los objetivos de la química analítica de hoy en día, particularmente en el campo de los análisis ambientales, clínicos e industriales, debido a la variedad y número de muestras requeridas diariamente. Para alcanzar este objetivo han surgido diferentes propuestas, las cuales pueden clasificarse dentro de tres grupos principales: módulos comerciales los cuales incluyen extracción por fluidos supercríticos y extracción Soxhlet; estaciones robotizadas trabajando de modo individual o acopladas a otras alternativas automatizadas; y diferentes fuentes de energía cuya aplicación reduce dramáticamente la etapa de tratamiento de la muestra, permitiendo la automatización del análisis. Entre estas últimas se encuentran (fig. II.14):

- a) Liofilización.- Operación en donde el agua u otros componentes son separados mediante sublimación a partir de una fase o sistema congelado.
- b) Ultrasonido.- La propagación de ondas de ultrasonido se caracteriza por una frecuencia mínima de 16 kHz, provocando un movimiento rápido del fluido. De este modo se generan radicales libres, se dispersan las capas químicas y las reacciones se aceleran.
- c) Radiación láser.- La aplicación de este tipo de energía en el tratamiento de muestras, requiere de la caracterización de varios parámetros físicos, por ej. la potencia y la longitud de onda del láser. Así, la extracción de Cu, Zn, Mn y Mo de aleaciones metálicas, se lleva a cabo mediante inmersión de la muestra en una solución de EDTA o  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e irradiación con un láser de Nd, operado a 1060 nm con una energía de 5 joules.
- d) Microondas.- La exposición a las microondas da lugar a reacciones más rápidas y limpias comparadas con el calentamiento convencional (parrillas) ya que este tipo de radiación se caracteriza por su alta penetración en diversos materiales. Esta energía radiante encuentra, además, amplia aplicación en la extracción líquido-líquido, en síntesis y reacciones químicas (redox, de saponificación, de formación de complejos, etc). De este modo han surgido los MAP y la MAE.

<i>Liofilización</i>	<i>Ultrasonido</i>	<i>Microondas</i>	<i>Láser</i>
- Preservación	- Disolución	- Digestión	- Lixiviación
- Preconcentración	- Fusión	- Lixiviación	- Desorción
- Favorecimiento de la digestión	- Lixiviación	- Eliminación de gases	- Ablación

Figura II.14 Energías auxiliares para el tratamiento de muestras sólidas (Luque de Castro, M.D. et al., 1997).

En la última década se ha incrementado la popularidad del proceso de preparación de muestras asistido por microondas debido a las ventajas que éste presenta: uso de cantidades mínimas de reactivos altamente agresivos, altas presiones y temperaturas, campos acústicos y electromagnéticos que activan los procesos en solución y, ausencia de contaminación y de pérdida del analito en sistemas cerrados. Kubrakova, I., 1997 y; Dean, J.R., et al., 1998; señalan el amplio uso de esta metodología para el análisis de muestras ambientales mediante AAS y AES. El calentamiento dieléctrico por microondas aprovecha la capacidad de algunos líquidos y sólidos de transformar la energía electromagnética en calor y, por tanto, llevar a cabo reacciones químicas. Este modo “in situ” de conversión de energía tiene mucho de atractivo para los analistas, debido a que su magnitud depende de las propiedades de la molécula. Esto permite algo de control sobre las propiedades de la muestra y también, selectividad en la reacción. La aplicación de microondas no debe confundirse con reacciones en fase gas, donde una descarga de microondas puede crear un plasma de alta temperatura y originar fragmentaciones drásticas y reacciones de recombinación. La región de microondas del espectro electromagnético se localiza entre la radiación infrarroja y las radiofrecuencias y corresponde a las longitudes de onda de 1 cm a 1 m (frecuencias de 30 GHz a 300 MHz, respectivamente). El origen del calentamiento producido por ondas de alta frecuencia electromagnética surge de la capacidad de un campo eléctrico para ejercer una fuerza sobre partículas cargadas. Si las partículas presentes en una sustancia pueden moverse libremente, entonces se induce una corriente. Sin embargo, si los acarreadores de cargas se enlazan a ciertas regiones, éstas se moverán hasta que una contra-fuerza las nivele y el resultado neto será una polarización dieléctrica. Tanto la conducción y la polarización dieléctrica son las fuentes del calentamiento por microondas, el cual depende de la frecuencia y potencia aplicadas.

La elevación de temperatura debido al campo eléctrico de la radiación por microondas está determinada por la siguiente ecuación:



$$\delta T / \delta t = \text{constante} ( \epsilon'' f E_{rms}^2 / \rho C_p ) \quad (\text{II.16})$$

donde  $E_{rms}^2$  es la intensidad del campo r.m.s. (raíz cuadrada del cuadrado medio),  $\rho$  la densidad, y,  $C_p$  la capacidad calorífica específica. Las pérdidas debidas a la radiación se rigen por la siguiente ecuación:

$$\delta T / \delta t = e\alpha / \rho C_p (A / V)_{muestra} T^4 \quad (\text{II.17})$$

donde  $e$  es la emisividad de la muestra y  $\alpha$  la constante de Steffan-Boltzmann. La elevación de temperatura está determinada entonces por la pérdida dieléctrica, capacidad calorífica específica, la emisividad de la muestra y la fuerza del campo aplicado.

Las principales características de un horno de microondas moderno se ilustran en la fig. II.15 y las características del magnetrón en el cual se generan las microondas se muestran en la fig. II.16. Un magnetrón es un diodo termoiónico el cual tiene un ánodo y un cátodo calentado directamente. Conforme el cátodo se calienta se liberan electrones los cuales se dirigen hacia el ánodo por efecto de un fuerte campo magnético que es inducido axialmente a través de éste. Los electrones desviados pasan a través de capacitores (cavidades pequeñas dentro del ánodo que dan lugar a una serie de circuitos que oscilan a frecuencias específicas), en donde se induce una pequeña carga dentro del circuito originando la oscilación. El proceso de oscilación continúa hasta que se alcanza una amplitud suficientemente grande. Esta es entonces liberada del ánodo mediante una antena. De los 1200 W utilizados por el magnetrón, aproximadamente 600 W se convierten en energía electromagnética, el resto se transforma en calor el cual debe ser disipado utilizando aire o agua de enfriamiento.

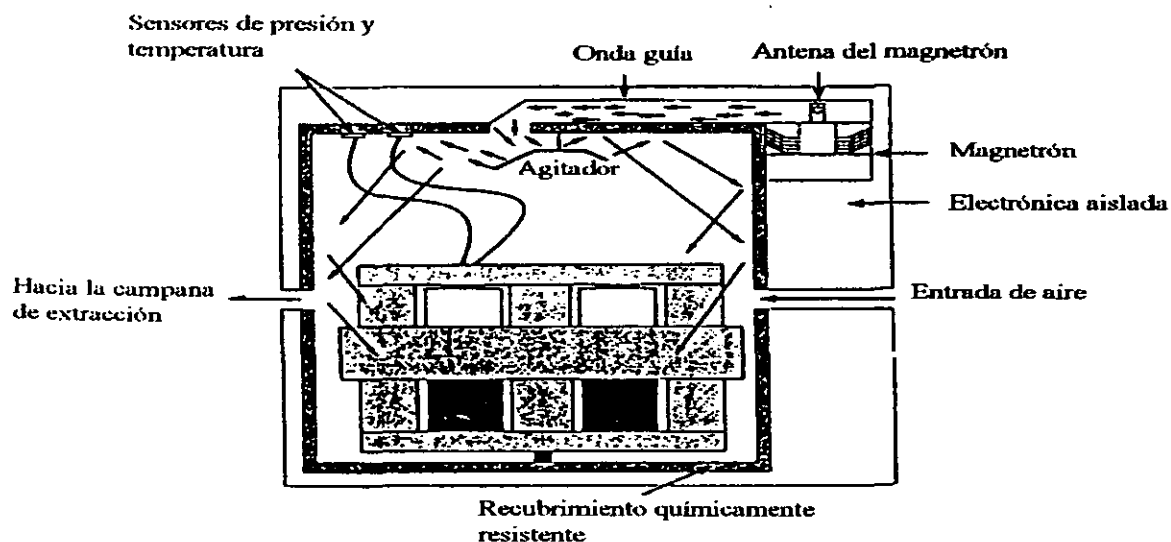


Fig. II.15 Cavidad de un sistema convencional de microondas para laboratorio (Kingston, H. M., et al, 1997).

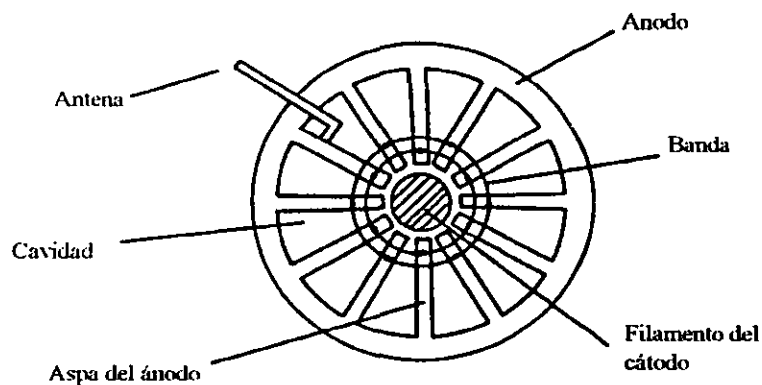


Fig. II.16 Magnetron (Kingston, H. M., et al, 1997).

La fig. II.15 muestra la localización de los sensores de presión y temperatura dentro de los hornos de microondas de hoy en día. Estos sensores, adaptados con atenuadores de longitud de onda, constituyen una de las principales modificaciones ya que permiten controlar las reacciones y evaluar las condiciones de los sistemas cerrados de microondas. Cuando no se dispone de sensores de presión y temperatura, los procedimientos de digestión son obtenidos en base a prueba y error y evaluados mediante la recuperación de uno o varios elementos utilizando un CRM. Además, la adaptación de los sensores permite obtener información acerca de la concentración de ácido, potencia y tiempo óptimos del proceso de digestión, entender las interacciones o mecanismos de digestión

dentro de un horno de microondas y reproducir las condiciones del proceso de digestión en cualquier unidad. Para obtener un procedimiento de digestión óptimo, se debe considerar la reactividad de los ácidos de digestión más comunes con los analitos y matrices de interés.

Entre los reactivos de digestión más comúnmente empleados se encuentran:

a) Acido nítrico.- Es un poderoso oxidante en la forma concentrada que disuelve la mayoría de los metales (excepto Au y Pt) formando nitratos solubles. Su fuerza oxidante puede ser reforzada mediante la adición de clorato, permanganato, peróxido de hidrógeno, bromo o mediante el incremento de presión y temperatura. Algunos metales se pasivan por acción de ácido nítrico concentrado, pero se pueden disolver utilizando una combinación de ácidos o ácido nítrico diluido. Este ácido es el más comúnmente empleado para la oxidación de matrices orgánicas y es más poderoso cuando se usa en combinación con un agente complejante tal como el ácido clorhídrico.

b) Acido clorhídrico.- Es un ácido no-oxidante que muestra débiles propiedades reductoras durante la disolución. Muchos carbonatos, peróxidos, e hidróxidos alcalinos metálicos son rápidamente disueltos por este ácido. Algunos metales, incluyendo Au, Cd, Fe y Sn, pueden ser disueltos por ácido clorhídrico pero su disolución se acelera mediante la adición de otro ácido. La mayoría de los metales forman cloruros metálicos solubles con notables excepciones: AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y TiCl<sub>3</sub>, los cuales son insolubles y, PbCl<sub>2</sub>, el cual es ligeramente soluble. La naturaleza complejante del HCl permite la disolución completa de numerosos metales, tales como Fe(II) y Fe(III) mediante la formación de los complejos (FeCl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> y (FeCl<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, respectivamente. Generalmente el HCl se utiliza en combinación con HNO<sub>3</sub> como la mezcla agua regia en relación 3:1, respectivamente.

c) Acido fluorhídrico.- Es también un ácido no-oxidante cuya reactividad se basa en su fuerte naturaleza complejante. Es ampliamente utilizado en análisis inorgánico debido a que es uno de los pocos ácidos que disuelven silicatos. Su fuerte poder complejante previene la formación de productos poco solubles de diversos metales, aumentando la solubilidad y estabilidad de los analitos. La disolución con ácido fluorhídrico produce fluoruros solubles, con la excepción de los fluoruros poco solubles de los metales alcalino térreos y de los elementos del grupo del La y Ac. Para mejorar la disolución con HF se combina con otro ácido, frecuentemente HNO<sub>3</sub>. Los fluoruros insolubles pueden ser redisueltos mediante la eliminación de HF después de la digestión.

d) Acido sulfúrico.- El ácido sulfúrico diluido no manifiesta propiedades oxidantes, pero el ácido concentrado si es capaz de oxidar muchas sustancias. El ácido concentrado (98.7%) tiene un punto de ebullición de 339°C, el cual es mayor que el intervalo de las temperaturas de trabajo de todos los teflones (material de construcción de los recipientes de los hornos de microondas). Por tanto, se debe

controlar la temperatura de reacción en el método de preparación de muestra. Los recipientes de cuarzo son los seleccionados para las disoluciones con ácido sulfúrico. Este ácido también se ha utilizado en combinación con otros reactivos, como por ejemplo, ácido perclórico y peróxido de hidrógeno. El ácido sulfúrico actúa como un agente deshidratante que aumenta drásticamente el poder oxidante del ácido perclórico, pero hay que tener precauciones con esta mezcla ya que puede reaccionar violentamente con matrices orgánicas en recipientes cerrados o durante un calentamiento rápido.

e) Acido perclórico.- El ácido diluido, ya sea en frío o en caliente, no es un agente oxidante. El ácido concentrado (60-72%) no es un oxidante en frío, pero llega a ser un poderoso oxidante en caliente. Por tanto, el poder del ácido perclórico es proporcional a su concentración y temperatura. Este ácido en caliente descompone rápidamente la materia orgánica, algunas veces violentamente. Debido a esta reactividad (algunas veces explosiva), el ácido perclórico se combina generalmente con ácido nítrico lo que permite mayor control sobre la digestión de muestras orgánicas. El ácido perclórico ha sido utilizado en los procesos de digestión que emplean los sistemas convencionales de calentamiento (sistemas abiertos) ya que descompone casi cualquier matriz orgánica y casi todos los sales de perclorato son solubles. Sin embargo, muchas sales metálicas de perclorato son explosivas. Por tal motivo y por el hecho de que la preparación de muestras por microondas utiliza una fuente de calentamiento rápido, el uso del ácido perclórico se considera un peligro potencial, pues se ha demostrado que éste se decompone a 245°C en recipientes cerrados, originando cantidades considerables de presiones y subproductos gaseosos.

f) Peróxido de hidrógeno.- El peróxido de hidrógeno utilizado generalmente en concentración de 30% o 50% puede reaccionar explosivamente con muchos compuestos orgánicos, particularmente en la forma concentrada. El peróxido de hidrógeno se emplea usualmente combinado con un ácido ya que su poder oxidante aumenta conforme se incrementa la acidez. La combinación de este reactivo con ácido sulfúrico forma ácido monoperoxosulfúrico ( $H_2SO_5$ ), un reactivo fuertemente oxidante. Al igual que el ácido perclórico, debido a su poder oxidante, el peróxido debe añadirse frecuentemente después de que la adición del ácido primario ha llevado a cabo la pre-digestión de la matriz para evitar reacciones violentas.

La volatilidad de los analitos es otro factor importante que debe ser considerado, ésta depende de las interacciones de la especie de interés con el material del recipiente, reacciones de precipitación o a errores experimentales. Las especies volátiles pueden ser clasificadas como óxidos, oxihaluros,

haluros, elementos en estado basal o hidruros. Los óxidos volátiles primarios son  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$  y  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , los que se volatilizan en cualquier solución oxidante. Los haluros y oxihaluros son especies generalmente volátiles en soluciones calientes que contienen al ácido del haluro proveniente del reactivo de digestión o de la muestra, tal es el caso de  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{AsF}_3$  y  $\text{AsF}_5$  (con puntos de ebullición, p. eb., de  $130.2^\circ\text{C}$ ,  $-63^\circ\text{C}$ , y  $-53^\circ\text{C}$ , respectivamente). El elemento más volátil es el mercurio, tanto en su estado basal como en sus diferentes compuestos. Bajo condiciones reductoras, numerosos elementos pueden ser reducidos a hidruros volátiles, tal como  $\text{AsH}_3$  y  $\text{SbH}_3$  (p. eb. de  $-55^\circ\text{C}$  y  $-18.4^\circ\text{C}$ , respectivamente).

Aún cuando las reactividades químicas son fundamentales para entender el procedimiento de digestión para una matriz dada, éstas no son absolutas. El analista debe evaluar las reactividades de los ácidos con cada matriz y especie de interés específica ya que éstas tendrán interacciones químicas particulares.

### **III. PARTE EXPERIMENTAL**

#### ***1.- PROCEDENCIA DE LAS MUESTRAS***

Debido a su importancia ambiental, las muestras empleadas en el presente trabajo de investigación son de tres tipos diferentes: suelo, sedimento y lodo activado, todas ellas procedentes del norte de México:

- Suelo.- Capa más superficial de la corteza terrestre en la cual encuentra soporte la cubierta vegetal. Es el resultado de la interacción de varios factores ambientales, tanto geológicos, fisiográficos, climáticos, biológicos y el material parental que proviene de la roca madre. Para este trabajo en particular, se obtuvieron muestras de a) suelo agrícola de la región sur del estado de Tamaulipas, donde al parecer hace 20 años se utilizaron plaguicidas arsenicales, b) suelo recolectado entre un campo agrícola y la Laguna de "El Pedernalillo", en la región centro del estado de Zacatecas y c) suelo muestreado cerca de una planta de beneficio de Ag, Au y Hg la cual se encuentra localizada muy próxima a la cortina de la presa de la Laguna de "El Pedernalillo".

- Sedimento.- Material originado por la destrucción de las rocas preexistentes, susceptible de ser transportado y depositado. Estos depósitos pueden ser fluviales, marinos, glaciares, lacustres, volcánicos, etc. Las muestras provienen de la Laguna de "El Pedernalillo", en donde la U.A.Z., y la U.A.B., realizaron un diagnóstico ambiental (Florensa, A., et al., 1998), para el cual se solicitó a la U.N.A.M. el análisis de estas muestras.

- Lodos.- Son las suspensiones que se colectan después de que la mayoría de cuerpos sólidos y las sustancias transformadas que producen son removidas de la fase líquida durante los tratamientos de aguas. Se utilizaron muestras de lodos de digestión aerobia procedentes de una planta de tratamiento de aguas residuales municipales de la región norte del estado de Tamaulipas (la cual capta el 40% de las aguas domésticas de la ciudad de Nuevo Laredo). El muestreo se realizó en los lechos de secado a cielo abierto, antes de ser confinados en el relleno sanitario. Estos lodos pueden clasificarse como orgánicos hidrofílicos.

#### ***2. MUESTREO***

La selección del método de muestreo depende de los siguientes factores:

- a) El tamaño del material de muestreo, el cual puede variar desde un mineral a un organelo subcelular.
- b) El estado físico de la fracción que será analizada, por ejemplo, sólidos cristalinos, líquidos o gases.

c) La química del material sujeto al análisis. Presencia de especies específicas que alteren los resultados (interferencias).

Los dos objetivos principales de la etapa del muestreo son: asegurar que las muestras sean representativas del material de análisis, y que las muestras analizadas en el laboratorio sean homogéneas. El término muestra representativa indica que el contenido de la muestra es el mismo que en el material de partida. Homogeneidad significa que la muestra posee uniformidad. A mayor representatividad y homogeneidad, el error de muestreo es menor. Ramsey, M.H., 1998; señala con base en un estudio de propagación de errores (tratamiento estadístico que emplea las desviaciones estándares para determinar la contribución al error aleatorio de cada etapa de la metodología analítica), que el muestreo es la principal fuente de incertidumbre en el análisis. Además, si la muestra no es representativa, los resultados obtenidos no reflejan exactamente el contenido del material.

A continuación se describen los métodos de muestreo empleados en el presente trabajo:

## 2.1 METODO DE CUARTEO

Este método se aplicó en la recolección de muestras de lodos de digestión de acuerdo con la NOM-AA-15-1985 "Protección al ambiente del suelo, residuos sólidos municipales: muestreo, métodos de cuarteo". El procedimiento lo realizó el personal de la planta de tratamiento. Consiste en dividir el material en cuatro partes y tomar una muestra de cada cuadrante. Se forma una pila con éstas y se divide en cuatro partes nuevamente, se toma ahora una muestra de 2 cuadrantes opuestos. Se forma una nueva pila, repitiendo el procedimiento, para finalizar tomando las muestras de análisis de la pila resultante. Se almacenan éstas en recipientes de plástico.

## 2.2 MUESTREO SIMPLE ALEATORIO

Se empleó para la obtención de sedimentos dentro de la laguna utilizando el Anteproyecto de NOM "Técnicas de muestreo y manejo de muestras para el análisis de residuos generados con objeto de determinar su peligrosidad" y el manual de muestreo de la U.S.E.P.A. (U.S.E.P.A., EPA-600 / 4-82-029) . Este método se recomienda cuando el material se asume que es homogéneo. En este procedimiento, se establece un enrejado imaginario, asignando una serie de números consecutivos a cada unidad de la red,

seleccionando el número de unidades a ser muestreadas mediante una tabla de números aleatorios. Las muestras recolectadas son muestras simples (individuales) por duplicado. Las muestras de sedimentos se recolectaron con una draga de acero inoxidable Ekman con capacidad de 4 Kg (Wildlife Supply, Co) y se almacenaron en recipientes de plástico a 4°C, de acuerdo a la norma ASTM-E-1391-90 (American Society for Testing and Materials, 1991). El muestreo se realizó en colaboración con la U.A.Z.. La recolección de las muestras de suelo agrícola se realizó también mediante el método de muestreo simple aleatorio.

El muestreo de sedimentos fuera de la laguna se realizó con base en información obtenida en el diagnóstico ambiental preliminar considerando las zonas de mayor riesgo, tomando muestras simples a diferente profundidad. Las muestras se almacenaron en recipientes de plástico.

En la tabla III.1, se indica la muestra y la clave correspondiente asignada en el análisis y en la fig. III.1. se representa la laguna “El Pedernalillo” y los puntos de muestreo seleccionados.

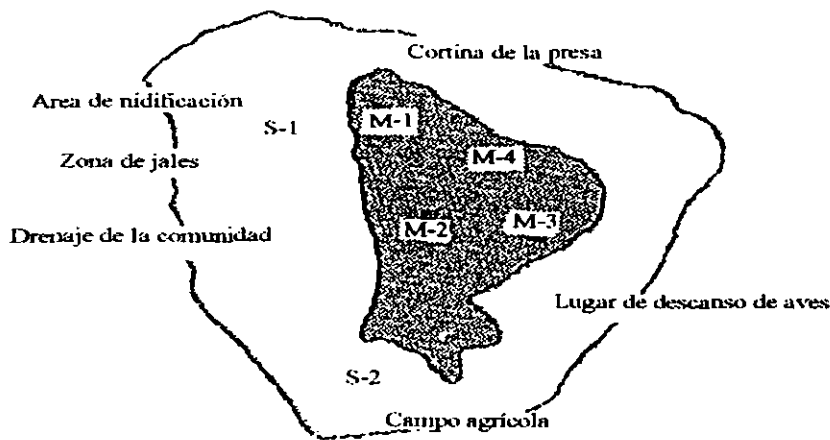


Figura III.1 Laguna de “El Pedernalillo” y puntos de muestreo seleccionados.

El área de estudio se encuentra ubicada a unos 7 Km al sudeste de la cabecera del municipio de Guadalupe, Zacatecas, entre las coordenadas 22° 43' y 22° 45' de latitud Norte y los 102°26' y 102°28' de longitud Oeste, a una altitud de entre 2, 211.89 y 2, 217.97 m sobre el nivel del mar.



Tabla III.1 Muestras de origen ambiental recolectadas.

<i>Clave asignada para análisis (clave en muestreo)</i>	<i>Características de la muestra</i>
T-1	Lodos de digestión aerobia (lodos activados)
T-2	Réplica
T-3	Réplica
T-4 (S-2)	Suelo agrícola localizado en las inmediaciones de la laguna, recolectado a 30 cm de profundidad.
T-5 (S-2)	Idem. Muestra superficial
T-6 (S-1)	Muestra superficial de suelo localizado en la zona próxima a la planta de beneficio y a la cortina de la presa de la laguna, en donde además existe nidificación (condiciones adecuadas para la existencia de aves)
T-7 (S-1)	Idem. Muestra tomada a 60 cm de profundidad.
T-8	Suelo agrícola de la región sur del estado de Tamaulipas
T-9	Réplica
T-10	Réplica
T-11	Réplica
T-12	Réplica
T-13 (M-1)	Sedimento lagunar recolectado en el área de la cortina de la presa, a una profundidad de 35 cm (presencia de jales mineros)
T-14 (M-1)	Réplica
T-15 (M-2)	Sedimento lagunar tomado en el punto más central a 1.60 m, cerca de la entrada principal a la laguna (entrada de drenaje municipal)
T-16 (M-2)	Réplica
T-17 (M-3)	Sedimento lagunar muestreado a 40 cm de profundidad en la zona denominada de playa, opuesta al punto anterior
T-18 (M-3)	Réplica
T-19 (M-4)	Sedimento lagunar obtenido a 5 cm de profundidad en el noreste de la laguna, cerca de la cortina
T-20 (M-4)	Réplica

### **3. REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO UTILIZADOS PARA EL ANALISIS**

Las muestras se secaron por 48 horas a 125°C y se pulverizaron durante 3 minutos en un molino Spex 8000 empleando un vial de alúmina.

Todo el material volumétrico de vidrio empleado es clase A y se somete al siguiente proceso de lavado: a) detergente, b) agua potable, c) reposo por 8 horas en ácido nítrico 30% V/V, d) enjuague con agua potable y, e) enjuague final con agua desionizada 10 veces seguidas.

La digestión de las muestras se llevó a cabo en un horno de microondas Milestone MLS-1200 MEGA (ubicación física: Lab. de Bioquímica Clínica, 209, Depto. de Biología, F.Q., U.N.A.M., México, D.F.) utilizando recipientes de teflón, éstas se analizan por ETAAS e ICP-MS.

#### **3.1 ETAAS**

Para la medición de la absorbancia de los especímenes se usó un espectrómetro de absorción atómica P-E, modelo 3110, equipado con horno de grafito HGA-600 y automuestreador AS-60, y controlados mediante una computadora AcerMate 386SX/20 (ubicación física: Lab. de Métodos de Separación Inorgánicos, 113, D.Q.A., DEPg., F.Q., U.N.A.M., México, D.F.). Como fuente de radiación se utilizó una lámpara EDL de As, la cual se conectó a la fuente de poder dual P-E. Los atomizadores usados fueron tubos de grafito pirorecubiertos (P-E No. parte B3000342).

Las soluciones de trabajo se prepararon a partir de los siguientes reactivos: HCl 99.999% al 37% P/V en agua (Aldrich), HNO<sub>3</sub> 99.999+% al 70% P/V (redistilado, Aldrich), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%V reactivo analítico (Mallinckrodt), solución estándar de Ru 9,985 mg/L (Aldrich), PdCl<sub>2</sub> 99.999% (Aldrich), clorhidrato de hidroxilamina 99.999% (Aldrich), argón comprimido grado 4.8 (PRAXAIR), mezcla argón- 5% hidrógeno (PRAXAIR) y agua nanopura 0.056 µS<sub>cm</sub><sup>-1</sup> obtenida con equipo Nanopure (Barnstead). Para la curva de calibración se usó una solución estándar de As 1000 ppm, mg/L (Aldrich).

### 3.2 ICP-MS

Se empleó un espectrómetro ICP-MS H-P modelo HP-4500 serie 300 equipado con automuestreador CETAC ASX-500 y controlado mediante computadora H-P modelo Kayak XA (ubicación física: Lab. de Espectrometría de ICP-MS, Div. de Materiales Metálicos, Area de Metrología de Materiales, CENAM, Municipio de El Marqués, Qro.). Se usaron conos de Ni, nebulizador de flujo cruzado y cámara de rocío tipo Scott Fasel a 2°C con control de temperatura tipo Peltier. La calidad de los ácidos y el agua es la empleada también para ETAAS. El resto de las soluciones de trabajo se prepararon a partir de solución estándar de In 1005 mg/L (Aldrich) y solución estándar multielemental de 10 mg/L de Ce, Li, Tl e Y (H-P). Para la curva de calibración se usó solución estándar multielemental de As 200 mg/L (High Purity Standard ICP-SSWS).

### 3.3 WDXRF

Se utilizó un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X Siemens SRS-3000 equipado con un tubo con ánodo de rodio como fuente de rayos-X, se emplearon portamuestras con máscara de Au (ubicación física: Lab. de Fluorescencia de Rayos-X, U.S.A.I., DEPg., F.Q., U.N.A.M., México, D.F.). Los especímenes se prepararon en forma de pastillas (análisis de mayoritarios, minoritarios y trazas), usando mortero de ágata y una prensa Herzog tipo HTP40 (ubicación física: Lab. de Rayos-X, D.Q.A., DEPg., F.Q., U.N.A.M.).

Los reactivos utilizados se enlistan a continuación: cera-C (Química-Hoechst, México), ácido bórico (Aldrich), helio 5.0 (Messer Griesheim GmbH) y gas mezcla P-10, 90% argón-10% metano (PRAXAIR). Para las curvas de calibración se utilizaron los CRM indicados en la tabla III. 2, los cuales se seleccionaron con base en la similitud con las matrices esperadas de las muestras. Los valores de concentración analítica son los reportados por Govindaraju, K., 1994.

Tabla III.2 Relación de CRM utilizados en la calibración para el análisis de pastillas mediante WDXRF.

<i>Nombre</i>	<i>Descripción</i>	<i>Fuente</i>
DR-N	Diorita	ANRT, Francia
ES-01	Arcilla	Geological Survey, Estonia
ES-04	Dolomita	"
ES-14	Roca caliza	"
GSD-9	Sedimento	IGGE, República Popular de China
GSD-11	"	"
GSR-5	Arcilla	"
GSR-6	Roca caliza	"
GSS-1	Suelo	"
GSS-2	"	"
GSS-4	"	"
GSS-5	"	"
GSS-6	"	"
GSS-7	"	"
GSS-8	"	"
LKSD-1	Sedimento lacustre	CCRMP, Canadá
LKSD-2	"	"
LKSD-3	"	"
SI-04	Perlita	Siemens, Alemania
SI-07	Tonalita	"
SI-08	Basalto	"
Soil-7	Suelo	IAEA, Austria

## 4. PROCEDIMIENTO

### 4.1 ETAAS

#### 4.1.1 Preparación de muestras para ETAAS e ICP-MS

Aproximadamente 0.125 g de muestra seca y pulverizada (se registra el peso exacto) se colocan en un vial de teflón, se añaden lentamente y en el siguiente orden: 4, 1 y 2 mL de HNO<sub>3</sub>, HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente. Se deja reposar una noche y se procede a la digestión en el horno de microondas utilizando el programa de digestión recomendado por el fabricante, tabla III.3. Posteriormente se filtra y se lleva al aforo con 25 mL de agua nanopura.

Tabla III.3 Programa de digestión

<i>Etapa</i>	<i>Potencia (W)</i>	<i>Tiempo (min)</i>
1	250	1
2	0	1
3	250	8
4	400	5
5	400	5

#### 4.1.2 Soluciones

10 ppm de As en HNO<sub>3</sub> 1% P/V, 2000 ppm del modificador reducido con 1% P/V de NH<sub>2</sub>OH·HCl en HCl 2.5% P/V y HNO<sub>3</sub> 0.2% P/V como diluyente para la inyección "in situ".

#### 4.1.3 Condiciones analíticas e instrumentales básicas

Longitud de onda 193.7 nm; rendija 0.7 nm y volumen total de inyección 20 µL.

#### 4.1.4 Optimización de condiciones analíticas e instrumentales específicas

En este caso la optimización consiste en la obtención del programa de temperatura, la selección de la naturaleza y concentración del modificador de matriz, y el atomizador más conveniente para el análisis cuantitativo del arsénico en muestras y estándares. Partiendo de los programas recomendados por el fabricante, se optimiza primero la temperatura de calcinación dejando fijos la temperatura de atomización y el resto de los parámetros (tiempos y flujos de gas). Una vez seleccionada la

temperatura de calcinación óptima, se ajusta la temperatura de atomización procediendo de la misma forma. El resto de los parámetros influyen muy poco sobre la señal obtenida. Las condiciones óptimas preliminares son aquellas que conjugan de mejor modo una mejor definición de señal, es decir, una mayor relación señal-ruido, un menor % RSD, y mayores valores de área y altura. Posteriormente, se procede a optimizar la concentración de modificador y, finalmente, el tipo de tubo; en ambas operaciones se realiza al final una optimización rápida del programa de temperaturas para confirmar los resultados. Una vez obtenidas las condiciones preliminares, se determina la exactitud empleando un estándar certificado. El análisis se realiza mediante el método de adiciones de estándar. Las condiciones óptimas de análisis se seleccionan con base en la exactitud del método. Es también importante hacer una dilución adecuada de la muestra para evitar errores por dilución y permitir realizar las adiciones de estándar sin saturar la señal.

## 4.2 ICP-MS

### 4.2.1 Soluciones

1 mg/L de As en HNO<sub>3</sub> 1% P/V, 1 mg/L de In en HNO<sub>3</sub> 1% P/V, solución de 10 µg/L de Li, Ce, Tl e Y en HNO<sub>3</sub> 2 %V/V.

### 4.2.2 Condiciones analíticas e instrumentales básicas

Isótopos analizados: As 75 uma e In 115 uma.

### 4.2.3 Optimización de condiciones analíticas e instrumentales específicas

La optimización preliminar consiste en ajustar la potencia del generador de RF, los diferentes flujos de argón, la profundidad de muestreo y el voltaje de los lentes de extracción de iones para obtener los menores valores en conjunto de los siguientes parámetros: % RSD de cuentas para  $m/z=7$ ,  $m/z=89$  y  $m/z=205$  (Li, Y y Tl, respectivamente), % de especies doblemente cargadas y % de óxidos (estos dos últimos empleando estándar de Ce). Una vez obtenidas las condiciones preliminares, se determina la exactitud empleando un estándar certificado. El análisis se realiza mediante el método de estándar interno e igualación de la matriz mineral (la combinación de ácidos utilizados para la digestión de la muestra) en los estándares de calibración. Las condiciones óptimas de análisis se seleccionan con base en la exactitud del método. Finalmente, las muestras se introducen diluidas en el equipo.

## 4.3 WDXRF

### 4.3.1 Preparación de muestras

Se mezclan en un mortero aproximadamente 3.6 g de muestra seca y pulverizada con 0.4 g de cera-C. Se coloca esta mezcla sobre una cama de 4 g de ácido bórico en un recipiente de aluminio. Se prensa la muestra aplicando 40 toneladas de presión durante 20 segundos.

### 4.3.2 Condiciones analíticas e instrumentales básicas

El flujo y presión del gas del detector es de 2 L/h y 0.2-0.5 bar, respectivamente. Estos mismos parámetros corresponden a 100 L/h y 0.4 mbar para el helio.

### 4.3.3 Optimización de condiciones analíticas e instrumentales específicas

La optimización de condiciones en este caso consiste en la selección del colimador, del tiempo de conteo, del voltaje y amperaje de la fuente de excitación (tubo emisor de rayos-X); análisis de pulsos para los dos detectores y la corrección de fondos espectrales. Las condiciones preliminares óptimas son aquellas que proporcionan una mayor sensibilidad y una mejor resolución de la señal. Finalmente, mediante la obtención de la curva de calibración directa utilizando estándares certificados, se determina la exactitud para confirmar las condiciones óptimas de análisis.

## IV. RESULTADOS Y DISCUSION

### 1. ETAAS

#### 1.1 OPTIMIZACION DE LA METODOLOGIA ANALITICA

La optimización de los parámetros analíticos se obtiene, con base en lo expuesto en la sección III.4.1.4, empleando una muestra real (lodo de planta de tratamiento de aguas residuales) y evaluando la metodología desarrollada con un estándar certificado.

##### 1.1.1 Estudios de los modificadores de Pd y Ru reducidos con clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )

En el presente estudio los modificadores empleados estabilizan térmicamente al As, disminuyendo su volatilidad, mediante la formación de soluciones sólidas intermetálicas, permitiendo aplicar mayores temperaturas de calcinación para eliminar la matriz de la muestra. y de este modo, las interferencias.

##### 1.1.1.1 Optimización para matriz simple (30 ppb de As en $\text{HNO}_3$ 0.2 %P/V)

La tabla IV.1 muestra el programa base de temperaturas. Las temperaturas de calcinación y atomización optimizadas para cada modificador y reductor empleados se indicarán posteriormente.

Tabla IV.1 Programa de temperaturas

<i>Etap</i>	<i>Función</i>	<i>Temperatura (°c)</i>	<i>Tiempo (segundos)</i>
1	Evaporación del solvente	120	50
2	Calcinación de la matriz	-----	10
3	Enfriamiento	20	5
4	Atomización (en ausencia de gas acarreador)	-----	5
5	Limpieza	2700	5

La tabla IV.2 permite establecer comparaciones entre los diversos modificadores utilizados en la optimización de los programas para 30 ppb de arsénico en medio ácido nítrico 0.2 % P/V.



Tabla IV.2 Programas optimizados para 30 ppb de As en medio ácido nítrico 0.2% P/V, n=3 (Reducción con  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ).

Parámetro	Sin modificador	Pd red	Ru red
Temp. de calc., °C	400	600	600
Temp. de atom., °C	2300	2000	2300
Concentración "in situ" de modificador (mg/L)	—	105	99.9
Area del pico	0.158	0.142	0.154
Altura del pico	0.535	0.353	0.535
% Abs. relativa <sup>1</sup> = abs. con modif. / abs. sin modif.	100	89.9	97.5
%RSD área	7.43	9.71	3.27

1. Tomando el área como el valor de absorbancia.

La formación de una solución sólida a partir de dos sustancias dispersas pero mutuamente solubles, inicia a temperaturas de  $(0.3-0.4)t_{\text{fusión}}$  donde  $t_{\text{fusión}}$  corresponde al punto de fusión de la sustancia más refractaria. Mientras que la descomposición de una solución sólida o compuesto intermetálico inicia a  $0.7t_f$  (Volynsky, A. B., et al., 1996). Para el presente caso y, de acuerdo a la tabla IV.3 se esperan mayores temperaturas de calcinación y atomización en presencia de modificadores. Sin embargo, para explicar los datos de la tabla IV.2 hay que considerar también la interacción específica analito-modificador y el efecto catalítico por los átomos de carbón en sitios activos del atomizador de grafito durante la reducción del modificador (Rettberg, Th. M., et al., 1989) y/o del óxido del analito (Volynsky, A.B., et al., 1998).

En la tabla IV.2 observamos la estabilización térmica del analito proporcionada por los modificadores propuestos al comparar las temperaturas de pirólisis o calcinación. Es decir, la temperaturas se incrementan por acción del modificador sin pérdida del analito.

Tabla IV.3 Propiedades físicas de analito y modificadores (Lide, D.R., 1993)

Propiedad física	As	Pd	Ru
Punto de fusión (°C)	614	1554.9	2334
Punto de ebullición (°C)	817	2963	4150

Las señales correspondientes a los programas optimizados se observan en la figura IV.1. La mayor definición de señal pertenece al Ru reducido, por tanto, los datos de la tabla IV. 2 y la fig. IV.1 permiten la pre-selección del Ru red como modificador más eficiente para el análisis de As.

#### 1.1.1.2 Optimización para muestra real (lodo activado)

Las condiciones de la optimización se muestran en la tabla IV.4.

Tabla IV.4 Programas optimizados para muestra de lodo activado (Reducción con  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ )

<i>Parámetro</i>	<i>Sin modificador (sin reductor)</i>	<i>Pd red</i>	<i>Ru red</i>
Temp. de calc. (°C)	300	900	900
Temp. de atom. (°C)	2300	2500	2400
mg/L de modif.	---	525	400
Area	0.192	0.162	0.151
Altura	1.340	0.647	0.462
% abs. relativa	100	84.4	78.6
%RSD área	4.90	10.17	2.58

El tiempo de aparición de la señal depende de la matriz, analito y modificador utilizado, es decir, está relacionado con las diferentes velocidades de difusión del analito a partir de la solución intermetálica o de especies formadas antes de dar paso a la atomización. Comparando los perfiles de la figura IV.2, podemos observar que los tiempos de aparición de las señales para la muestra en ausencia de modificador y con Ru reducido son mayores que para el Pd reducido, lo que indica una difusión más lenta debido posiblemente a la forma física en que se encuentran el modificador y el analito (tamaño de gota, área superficial y masa de modificador, es decir, “efectos de bulto”). Es interesante notar que la muestra en ausencia de modificador exhibe una señal definida, lo que indica que algún componente mayoritario en la muestra puede estar actuando como modificador (Bermejo-Barrera, P., et al, 1996). Se observa también que el pico es más angosto para el Pd lo que indica un menor tiempo de residencia de los átomos del analito dentro del atomizador. Los fondos espectrales indican la presencia de sales no volátiles, óxidos y carburos de elementos refractarios presentes en la matriz y que no se eliminaron por completo (interferencias espectrales por absorción de especies moleculares).

Bermejo-Barrera, P., et al., 1998, señalan la dificultad para la corrección de interferencias espectrales debido a altas concentraciones de sales mediante DABC, y aún por ZEBC.

El incremento en concentración del modificador respecto a la concentración empleada para la optimización en medio ácido, indica presencia de interferencias químicas. Además, considerando que los valores obtenidos mediante el empleo de los programas optimizados corresponden a 30 µg/L de As en medio ácido y a 10 µg/L en la muestra de lodo, es evidente que estas interferencias se pueden apreciar también cuando la recta obtenida por calibración directa tiene una pendiente diferente a la obtenida por adición de estándar.

La metodología desarrollada partiendo de una muestra de lodo se evalúa analizando un estándar certificado de suelo, es decir, se emplean el mismo programa de temperaturas y concentración del modificador, con el objetivo de estudiar la efectividad de la optimización para diversos tipos de muestras. Los resultados preliminares de la tabla IV.5 permiten seleccionar al Ru red sobre el Pd reducido en el análisis de As en matrices sólidas ambientales. Los resultados de la sección 1.2 de este capítulo permitirán la selección final de las condiciones óptimas de análisis.

Tabla IV.5 Criterios de desempeño analítico, n=3 (Reducción con NH<sub>2</sub>OH · HCl)

Modificador	LDM (µg / L)	Valor experimental para Soil-7 (µg / g) <sup>1</sup>	% E <sub>m</sub> / X <sup>2</sup>	% RSD
Sin modificador	3.5	58.7 ± 25.3	+ 338.1	43.1
Pd red	7.8	32.3 ± 22.6	+ 141.0	70.0
Ru red	2.4	12.8 ± 1.3	- 4.5	10.2

1.- Valor certificado: 13.4 µg/g e intervalo de confianza: 12.5 - 14.2 µg/g. La mayoría de los métodos empleados para la obtención del valor certificado fueron NAA, aunque se reportan diferentes intervalos de confianza: 15.2 - 17.2 µg / g (ETAAS) y 18.1 - 21.5 µg / g (método no indicado).

2. Porcentaje de error relativo promedio (ver sección 1.4 del anexo).

La falta de repetibilidad en la inyección “in situ”, que puede ser considerada una interferencia física, disminuye la precisión de las lecturas. En la tabla IV.5, la baja precisión obtenida en ausencia del modificador y en presencia de Pd reducido, puede tener su origen también en el empleo de un programa no-optimizado para la matriz del estándar. Los resultados muestran que el Pd reducido no cumple satisfactoriamente con una de las propiedades del modificador ideal: ser efectivo para diferentes especies químicas del analito. El Ru reducido, en cambio, cumple con lo anterior de tal modo que permite obtener la máxima efectividad del modificador sin realizar tediosas optimizaciones

del programa de temperaturas.

### 1.1.2 Estudio de los modificadores propuestos reducidos con Hidrógeno

#### 1.1.2.1 Optimización para matriz simple

La tabla IV.6 muestra los resultados obtenidos cuando se usa H<sub>2</sub> para reducir el modificador en una solución que contiene 30 ppb de As en HNO<sub>3</sub> 0.2% P/V.

Tabla IV.6 Programas optimizados para 30 ppb de As en HNO<sub>3</sub> 0.2 %P/V, n=3 (Reducción con H<sub>2</sub>)

Parámetro	Sin modificador	Pd red	Ru red
Temp. de calc. ( °C)	400	800	600
Temp. de atom. ( °C)	2000	2300	2500
mg/L de modif.	---	105	99.85
Area	0.110	0.158	0.152
Altura	0.356	0.715	0.432
% abs. relativa	100	143.6	138.2
%RSD área	7.4	2.5	7.7

Las tablas IV.2, IV.6 y las señales de la figura IV.3, muestran que la reducción con hidrógeno es más efectiva para el Pd. Para el Ru aparentemente el efecto es similar a la reducción con NH<sub>2</sub>OH · HCl. Los valores de absorbancia menores para el As en ausencia de modificador y en presencia de una corriente de H<sub>2</sub>, indican una posible reducción a AsH<sub>3</sub>, lo que permite la volatilización del arsénico. Este efecto se ha reportado en el análisis de Se (Volynsky, A. B., et al., 1996). Lo anterior se manifiesta también por la disminución en la temperatura de atomización.

#### 1.1.2.2 Optimización para matriz ambiental

La tabla IV.7 y la fig. IV.4 exhiben los programas optimizados y los perfiles obtenidos, respectivamente para una muestra de lodo activado.

Tabla IV.7 Programas optimizados para muestra de lodo activado (Reducción con H<sub>2</sub>)

Parámetro	Sin modificador (con reductor)	Pd red	Ru red
Temp. de calc. (°C)	800	1100	1000
Temp. de atom. (°C)	2200	2500	2100
mg/L de modif.	---	630	99.9
Area	0.161	0.123	0.065
Altura	2.200	0.700	0.368
% abs. relativa	100	76.4	40.4
%RSD área	26.5	7.3	9.4

Parece existir un efecto estabilizante en ausencia de modificador. Los altos fondos espectrales debido a los componentes mayoritarios (la señal de fondo espectral observada para las figuras IV.2 y IV.4 puede atribuirse a los niveles de Al, elemento mayoritario, en la muestra según Bettinelli, et al., 1986, quienes reportan una interferencia no-específica en 193.7 nm que no es posible eliminar empleando la corrección con lámpara de deuterio o modificadores químicos), y la presencia de perfiles con picos múltiples (presencia de diversas especies formadas entre el analito-modificador y analito-matriz) proporcionan una baja precisión.

Finalmente, basándose en los resultados de las secciones 1.1 y 1.2 del presente capítulo se seleccionaron las condiciones óptimas correspondientes al Ru reducido con NH<sub>2</sub>OH · HCl para el análisis de As en matrices ambientales, evaluando también la eficiencia del Ru reducido con los estándares GSD-9, GSD-11 y LKSD-1 (tabla IV.8).

Tabla IV.8 Criterios de desempeño analítico, n= 3

CRM	Sensibilidad <sup>1</sup> (abs (µg/L) <sup>-1</sup> )	Valor certificado (µg/g)	Valor experimental obtenido (µg/g)	% E <sub>m</sub> / X	%RSD
GSD-9	0.003	8.4	8.8 ± 1.0	+ 4.8	11.4
LKSD-1		40 <sup>2</sup>	40.1 ± 1.1	+ 0.25	2.7
GSD-11		188	174.9 ± 3.4	- 7.0	1.9

<sup>1</sup>Pendiente de la curva de calibración directa obtenida con As en medio HNO<sub>3</sub> 0.2% P/V.

<sup>2</sup>Valor para disolución total utilizando HF. El valor reportado para disolución parcial utilizando HCl y HNO<sub>3</sub> es de 30 µg/g.

Los resultados de la tabla IV.8 muestran que la exactitud de la técnica es aceptable considerando que se utilizó un único programa de temperaturas para el análisis de los 4 CRM. El error promedio relativo obtenido para el GSD-11 podría mejorarse optimizando las condiciones analíticas e instrumentales para este estándar, ya que de acuerdo a Rettberg, et al., 1989 las señales obtenidas en GFAAS dependen de la naturaleza del analito, la matriz y la dispersión del modificador. Además de considerar el error de dilución. En el caso del GSD-9 se observa una menor precisión en los resultados debido quizás a la proximidad de la concentración del As (en la solución diluida introducida al equipo) con el LC (7.2, para un C.L. del 99.7%, ver sección 1.2 del anexo).

## 1.2 APLICACION DE LA METODOLOGIA DESARROLLADA

Los resultados obtenidos para la determinación de arsénico en las muestras sólidas ambientales procedentes del norte de México se muestran en la tabla IV.9.

Tabla IV.9 Determinación de As en matrices ambientales mediante ETAAS (n= 3)

Muestra	Concentración ( $\mu\text{g/g}$ )	% RSD
T-1	$8.9 \pm 0.6$	6.7
T-2	$9.0 \pm 1.8$	20
T-3	$10.0 \pm 0.3$	3.0
T-4	$31.4 \pm 3.4$	10.8
T-5	$27.8 \pm 3.5$	1.3
T-6	$97.0 \pm 8.9$	9.2
T-7	$110.9 \pm 1$	0.9
T-8	$9.7 \pm 0.5$	5.2
T-9	$8.7 \pm 0.2$	2.3
T-10	$8.0 \pm 1.9$	23.8
T-11	$9.9 \pm 0.3$	3.0
T-12	$8.8 \pm 0.1$	1.1
T-13	$246.7 \pm 0.9$	0.4
T-14	$211.9 \pm 11.7$	5.5
T-15	$55.0 \pm 5.0$	9.1
T-16	$58.0 \pm 5.4$	9.3
T-17	$28.0 \pm 0.2$	0.7
T-18	$23.8 \pm 0.1$	0.4
T-19	$38.0 \pm 1.9$	5.0
T-20	$31.5 \pm 0.8$	2.5

Los resultados de la tabla anterior muestran homogeneidad de las muestras para cada punto de muestreo de acuerdo a la tabla III.1. La precisión es la aceptable para la técnica, excepto para las muestras T-2 y T-10, donde la baja reproducibilidad indica que hubo error experimental de tipo aleatorio. Tomando estos resultados y según la tabla IV.10, las muestras de suelo agrícola (T-4, T-5 y T-8 a T-12) no presentan problema de contaminación aparente, y específicamente para las muestras procedentes del estado de Tamaulipas no hay presencia de residuos de plaguicidas arsenicales al menos en la superficie. Sin embargo, las muestras correspondientes a la zona de la laguna de Zacatecas presentan niveles altos de concentración especialmente en el área cercana a la planta de beneficio de minerales, y entrada de aguas negras (T-6, T-7 y T-13 a T-16). Los lodos de digestión (T-1 a T-3) se encuentran dentro del intervalo reportado en la literatura. Si existe contaminación en el

suelo ésta llegará al ser humano de acuerdo a la fig. I.2 dando lugar a los siguientes efectos bioquímicos del As: alteración de la transpiración y competencia con los sitios activos de los metabolitos esenciales, uno de ellos el P.

Tabla IV.10. Valores reportados en la literatura para As en algunas matrices sólidas ambientales.

<i>Matriz ambiental</i>	<i>Concentración (µg/g)</i>	<i>País</i>	<i>Año</i>	<i>Referencia</i>
Lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales	1.6- 18	E.U.A.	1973	Straub, C.P. 1989
Lodos de aguas residuales para remediación de suelos <sup>1</sup>	50	Europa	1992	Alloway, B.J., et al., 1993
Uso del suelo	Agrícola <sup>1</sup>	20	"	"
	Residencial <sup>1</sup>	30	"	"
	Industrial <sup>1</sup>	50	"	"
	Jardines y parcelas <sup>1</sup>	10	Reino Unido	1987
	Parques y áreas de juegos <sup>1</sup>	40	"	"

<sup>1</sup>Niveles máximos permisibles.

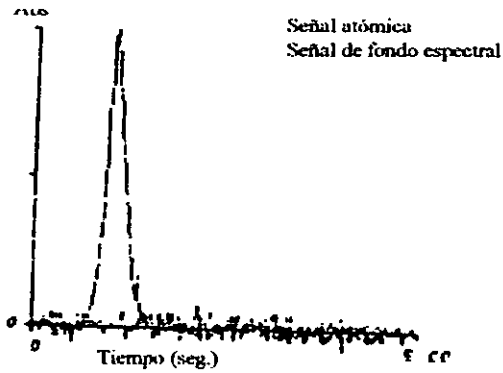


### 1.3 CONCLUSIONES PARTICULARES

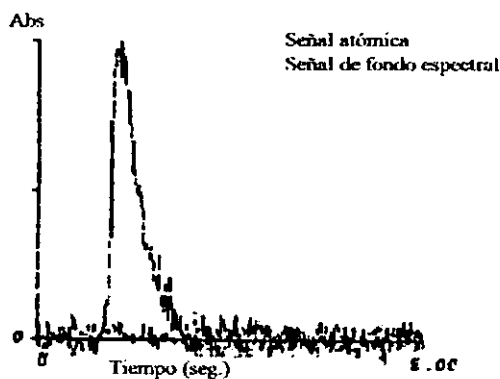
- La aplicación de Ru reducido con clorhidrato de hidroxilamina, como modificador de matriz en la determinación de As en las matrices aquí empleadas, proporciona mejores resultados que el denominado “modificador de matriz universal”; Pd. En general, se obtienen mayor exactitud y precisión, así como mejores LD.
- El efecto reductor del hidrógeno sobre el Pd y el Ru no es eficiente en la eliminación de interferencias no-específicas, evitando obtener una señal satisfactoria en el proceso de optimización del programa de temperaturas.
- La aplicación de un único programa de temperaturas optimizado y de Ru reducido con clorhidrato de hidroxilamina al análisis de cuatro estándares certificados (GSD-9, GSD-11, LKSD-1 y SOIL-7) proporciona valores aceptables para los criterios de desempeño analítico utilizados en la validación de metodología analítica (sensibilidad:  $0.003 \text{ abs.} \cdot (\mu\text{g/L})^{-1}$ , LDM=  $2.4 \mu\text{g/L}$ ,  $\% \text{ RSD}_{\text{promedio}} = 6.6$  y  $\% \text{ error relativo}_{\text{promedio}} = -1.6 \pm 4.5$ ). Por tanto, la metodología analítica desarrollada se aplica a muestras reales de origen ambiental.
- De los resultados preliminares obtenidos para las muestras se observa homogeneidad en las muestras para cada zona y punto de muestreo.
- Con base en los resultados preliminares se concluye lo siguiente: las muestras de lodos de la planta de tratamiento de aguas residuales de la ciudad de Nuevo Laredo, Tamaulipas, y de suelo agrícola de Tamaulipas y Zacatecas presentan niveles de arsénico considerados normales en este tipo de muestras, según lo reportado en la literatura.
- Considerando los mismos resultados preliminares, la laguna de “El Pedernalillo” (o “La Zacatecana”) en Zacatecas presenta altos niveles de concentración de As, especialmente en las siguientes zonas de muestreo seleccionadas: cerca de la planta de beneficio de minerales, área de la cortina de la presa y entrada del drenaje municipal a la laguna. Dado los niveles de concentración encontrados y de acuerdo a lo reportado en la literatura, esta zona puede considerarse ya con daño ecológico ocasionado por la presencia de As. La zona donde se registra un mayor nivel de

concentración de As es la ubicada cerca de la cortina de la presa y los jales mineros, en segundo lugar el área cerca de la planta de beneficio de minerales y en tercer lugar la zona muestreada en la entrada del drenaje municipal.

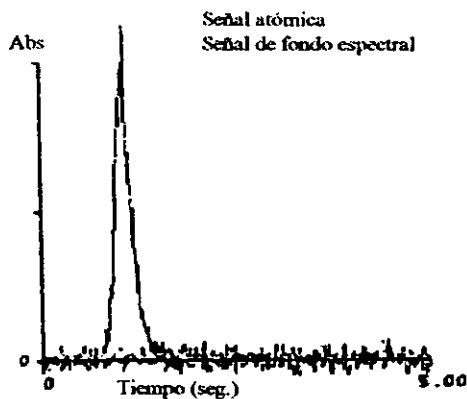
Figura IV.1 Perfiles de absorbancia obtenidos para los programas optimizados para 30 ppb de As en medio ácido nítrico 0.2% P/V (Reducción con  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ).



(a) En ausencia de modificador. Tiempo de aparición de la señal ( $t_r$ )=1.2 segundos (seg.)

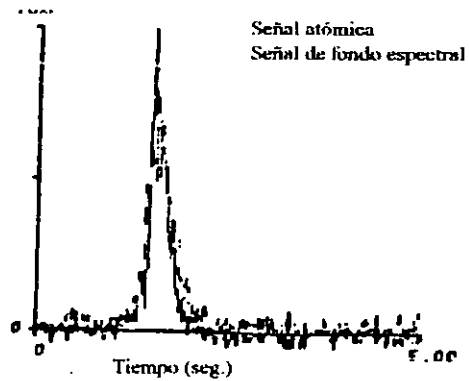


(b) En presencia de paladio reducido,  $t_r=1.25$  seg.

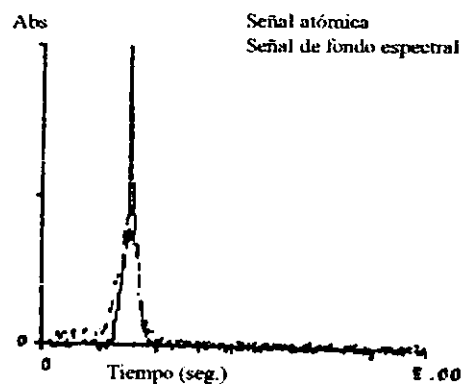


(c) En presencia de rutenio reducido,  $t_r=1.2$  seg

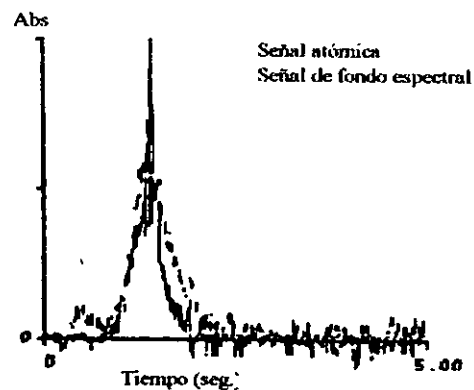
Figura IV.2 Perfiles de absorbancia obtenidos para los programas optimizados para matriz compleja, lodo activado (Reducción con  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ).



(a) En ausencia de modificador,  $t_r=1.75$  seg

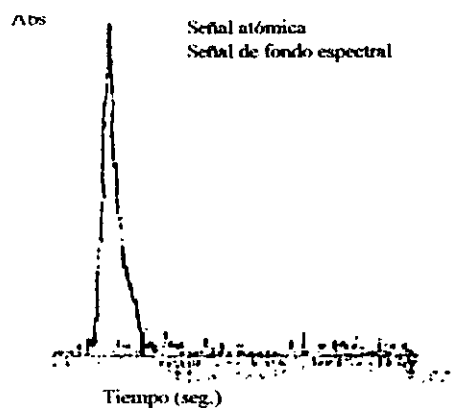


(b) En presencia de paladio reducido,  $t_r=1.3$ seg.

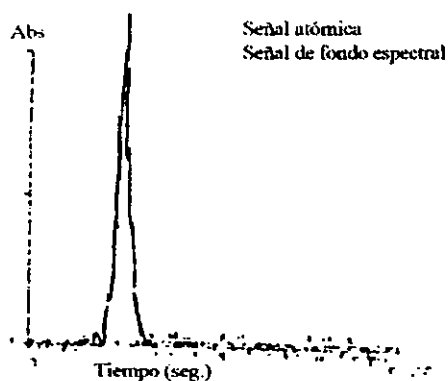


(c) En presencia de rutenio reducido,  $t_r=1.6$  seg

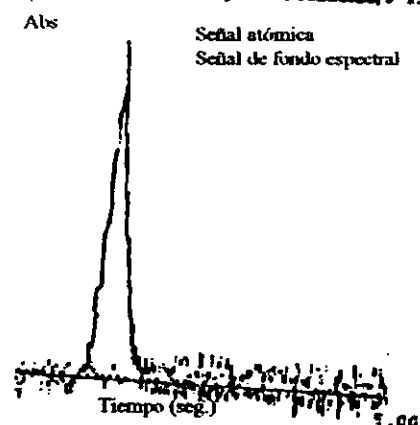
Figura IV.3 Perfiles de absorbancia obtenidos para los programas optimizados para 30 ppb de As en medio ácido nítrico 0.2% P/V (Reducción con hidrógeno).



(a) En ausencia de modificador,  $t=1.1$  seg.

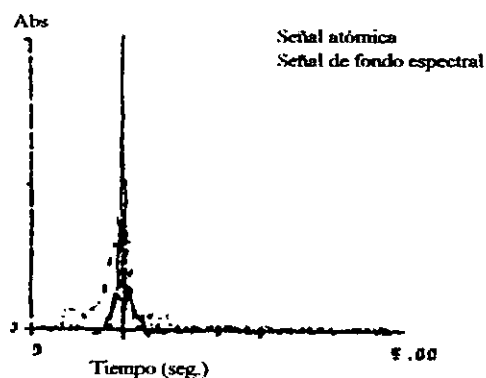


(b) En presencia de paladio reducido,  $t=1.55$  seg.

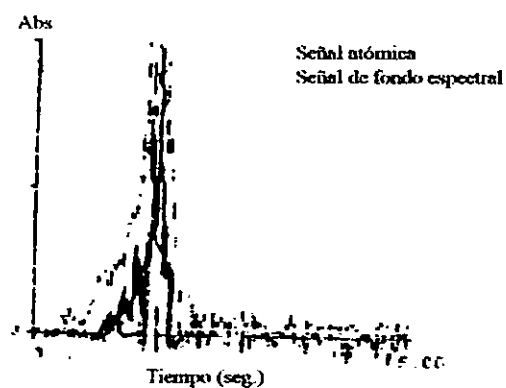


(c) En presencia de rutenio reducido,  $t=1.55$  seg.

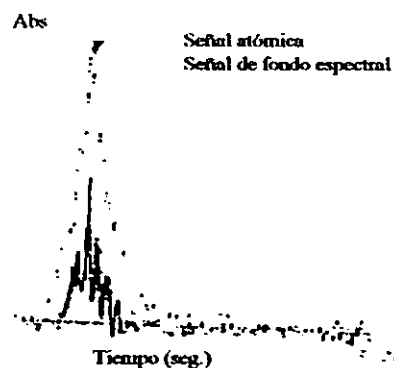
Figura IV.4 Perfiles de absorbancia obtenidos para los programas optimizados para matriz compleja, lodo activado (Reducción con hidrógeno).



(a) En ausencia de modificador,  $t=1.45$  seg.



(b) En presencia de paladio reducido,  $t=1.95$  seg.



(c) En presencia de rutenio reducido,  $t=1.4$  seg.

## 2. ICP-MS

### 2.1 OPTIMIZACION DE LA METODOLOGIA ANALITICA

Los parámetros analíticos e instrumentales empleados se presentan en la tabla IV.11

Tabla IV.11 Condiciones instrumentales y analíticas optimizadas para análisis mediante ICP-MS.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Potencia del generador de RF (W)	1418
Velocidad de flujo del gas plasmógeno (l min <sup>-1</sup> )	13.1
Vel. de flujo del gas auxiliar (l min <sup>-1</sup> )	0.83
Vel. de flujo del gas acarreador (l min <sup>-1</sup> )	1.03
Profundidad de muestreo (mm)	8.9
<i>Voltaje de los lentes iónicos (V)</i>	
Extracto 1	-170
Extracto 2	- 40
Einzel 1.3	-100
Einzel 2	9.5
Diámetro de la apertura del cono de muestra (mm)	1.0
Diám. de la apertura del cono discriminador (mm)	0.4
Concentración del estándar interno: In ( µg l <sup>-1</sup> )	10
<i>Isótopos analizados</i>	
Mass As	75
Mass In	115
Modo de adquisición de datos	Análisis del espectro completo
Ecuación de corrección espectral	$I_{75} = (75)*1 - (77) *3.127 + (82) * 2.736 - (83) *2.76$
Tiempo de adquisición de datos (s)	12.19
Tiempo total de medición por masa (s)	36.57
Especies doblemente cargadas (%)	3.45
Oxidos (%)	0.64
<i>% RSD</i>	
Masas bajas, m/z = 7	12.16
Masas medias, m/z = 89	1.62
Masas altas, m/z = 205	2.90

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

Bajo las condiciones de la tabla IV.11 se evalúa el método obteniendo los resultados de la tabla IV.12. En promedio, la exactitud y la precisión son mejores que en ETAAS. Además, considerando que la misma muestra digerida se canaliza hacia ETAAS e ICP-MS, los resultados obtenidos con ambas metodologías analíticas permiten concluir que la combinación de ácidos utilizada para la mineralización de las muestras es efectiva, ya que aparentemente no se queda As atrapado en la red silicea al filtrar después de la digestión, evitando así el uso del HF comúnmente usado para la digestión de matrices silíceas. Aparentemente se observa un pequeño error sistemático (-) pues todos los valores son menores que los certificados en una relación promedio de 1.05 (valor certificado/valor experimental). Habría que considerar aquí la optimización de la concentración del estándar interno ya que en el presente estudio la relación As:In en la solución de introducción al equipo del CRM GSD-11 es de 10:1, disminuyendo así la capacidad de compensación del estándar interno.

En general, se concluye que mediante el empleo de la ecuación de corrección espectral para  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ , el uso del estándar interno y la igualación de la matriz mineral, se logra compensar de manera eficiente las interferencias de matriz esperadas.

Tabla IV.12 Criterios de desempeño analítico, n=3

CRM	Sensibilidad (cps·(µg L) <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	LDM, µg L	Valor certificado, µg/g	Valor experimental obtenido, µg/g	% E <sub>m</sub> / X	% RSD
GSD-9	0.084	0.2	8.4	8.0 ± 0.3	-4.8	3.8
SOIL-7			13.4	12.7 ± 0.01	-5.2	0.1
LKSD-1			40.0	39.2 ± 0.8	-2.0	2.0
GSD-11			188.0	177.9 ± 0.8	-5.4	0.4

1.- cps: cuentas por segundo.

## 2.2 APLICACION DE LA METODOLOGIA DESARROLLADA

La metodología desarrollada se aplica a las muestras, esperando resultados similares a ETAAS. Las tablas IV.9 y IV.13 muestran la similitud entre los valores obtenidos por ambas técnicas, a excepción de los correspondientes a las muestras T-13 y T-14 que, en general, son las muestras que presentan la mayor concentración de As (cerca de la planta de beneficio y cortina de la presa de la laguna).

Tabla IV.13 Determinación de As en matrices ambientales mediante ICP-MS (n= 3)

Muestra	Concentración, $\mu\text{g/g}$	% RSD
T-1	$7.4 \pm 0.4$	5.4
T-2	$7.6 \pm 1.1$	14.5
T-3	$8.0 \pm 0.1$	1.3
T-4	$27.7 \pm 0.2$	0.7
T-5	$24.9 \pm 0.5$	2.0
T-6	$100.8 \pm 2.0$	2.0
T-7	$94.1 \pm 1.6$	1.7
T-8	$11.7 \pm 0.1$	0.9
T-9	$11.6 \pm 0.3$	2.6
T-10	$11.7 \pm 0.2$	1.7
T-11	$11.4 \pm 0.4$	3.5
T-12	$12.4 \pm 0.2$	1.6
T-13	$172.7 \pm 9.7$	5.6
T-14	$179.1 \pm 0.9$	0.5
T-15	$55.2 \pm 1.3$	2.3
T-16	$55.8 \pm 0.5$	0.9
T-17	$30.9 \pm 0.3$	1.0
T-18	$29.0 \pm 2.6$	9.0
T-19	$33.2 \pm 3.0$	9.0
T-20	$36.9 \pm 2.1$	5.7

### 2.3 CONCLUSIONES PARTICULARES

- El empleo de la calibración con estándar interno, igualación de la matriz mineral y la aplicación de la ecuación de corrección espectral, proporcionan resultados aceptablemente satisfactorios lo cual se refleja en los siguientes valores obtenidos durante el proceso de validación empleando cuatro CRM (GSD-9, GSD-11, LKSD-1 y SOIL-7): sensibilidad=  $0.084 \text{ cps} \cdot (\mu\text{g/L})^{-1}$ , LDM=  $0.2 \mu\text{g/L}$ , %RSD= 1.6 y % error relativo  $\text{promedio} = 4.4 \pm 1.4$ .

- Por tanto, la técnica resulta ser un método eficiente para la determinación de As en las muestras de origen ambiental seleccionadas, bajo las condiciones analíticas e instrumentales empleadas en el presente trabajo de investigación, con las que se logran corregir las interferencias espectrales y de matriz esperadas (no-espectrales: físicas y químicas).

- Los resultados preliminares obtenidos para las muestras mediante ICP-MS muestran concordancia con lo observado utilizando ETAAS: homogeneidad de las muestras y mayor nivel de concentración de As en la zona de la laguna.



### 3. WDXRF

#### 3.1 OPTIMIZACION DE LA METODOLOGIA ANALITICA

La tabla IV.14 exhibe los parámetros optimizados para el análisis de muestra prensada, que es el método recomendado para el análisis de As a nivel traza (la tabla muestra también los parámetros empleados para el análisis preliminar de elementos, mayoritarios, minoritarios y traza). Para la obtención del menor valor de desviación estándar de la curva de calibración se corrige la absorción por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y el reforzamiento por Rb siguiendo el modelo de corrección similar al de Lachance-Trail proporcionado por el programa del equipo. Empleando los algoritmos de corrección proporcionados por el equipo se corrige también la interferencia espectral de la línea de Pb sobre la línea analítica del As. Los resultados de la evaluación del desarrollo de metodología analítica se presentan en la tabla IV. 15

Tabla IV.15 Criterios de desempeño analítico, n=2

CRM	LDM <sup>1</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )	Valor certificado ( $\mu\text{g/g}$ )	Valor experimental ( $\mu\text{g/g}$ )	% $E_m$ 7X	%RSD
GSD-9	1.2	8.4	$11.5 \pm 1.5$	+ 36.9	13.0
Soil-7		13.4	$22.7 \pm 0.9$	+ 69.4	4.0
LKSD-1		40.0	$39.5 \pm 1.5$	- 1.25	3.8
GSD-11		188.0	$192.0 \pm 1.0$	+ 2.1	0.5

1.  $t=100$  segundos

Comparando las matrices de los CRM (Tabla IV.16) se observa que Soil-7 contiene más Ca que los otros. La longitud de onda del borde de absorción, de Ca (3.07 Å, 4.04 KeV, Tertian, R., et al., 1982) es mayor que la del As (1.04 Å, 11.9 KeV) por tanto, el primero muestra un mayor coeficiente de atenuación de los rayos-X primarios (de excitación) originando supresión de la radiación analítica (rayos-X secundarios) y de acuerdo a la fig. IV.5 si no se corrige este efecto en la curva de calibración la concentración analítica interpolada es mayor a la real. Los resultados de la tabla IV.15 muestran claramente este efecto.

En el caso del GSD-9, los altos valores de % RSD y de error relativo promedio, se deben posiblemente a la cercanía con el LC del instrumento (3.6  $\mu\text{g/g}$ , ver sección 1.7.2 del anexo)

Otra posible fuente de error sistemático es la aplicabilidad del algoritmo de corrección espectral de Pb sobre As utilizada por el programa de cómputo del instrumento. Es decir, la relación Pb/As para los CRM es de 2.1, 2.7, 3.4 y 4.5 (LKSD-1, GSD-9, GSD-11 y Soil-7, respectivamente) y no habiendo otra diferencia significativa en la composición de la matriz que las ya mencionadas previamente, es posible que la corrección no se aplique eficientemente para los GSD-11 y Soil-7 dado el alto valor de la relación Pb/As. Finalmente, el alto valor de error sistemático obtenido experimentalmente para el estándar Soil-7 indica la contribución en conjunto de las interferencias mencionadas anteriormente.

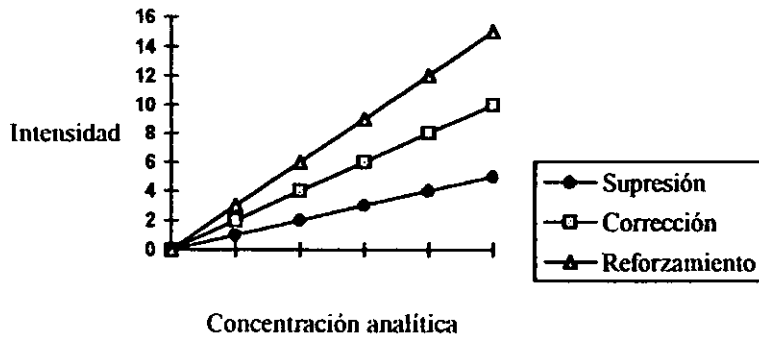


Fig. IV.5 Efecto esperado de la matriz sobre la concentración analítica

Tabla IV.14 Parámetros analíticos e instrumentales optimizados para muestra prensada (pastilla)<sup>1</sup>.

Elemento o compuesto	Línea analítica	Angulo 2 $\theta$	Cristal	Colimador (°)	Tubo (kV/mA)	Detector <sup>2</sup>	Tiempo (seg.)	Modelo de Intensidad <sup>3</sup>	Correcciones por absorción-reforzamiento	Corrección espectral
SiO <sub>2</sub>	K $\alpha_{1,2}$	109.072	PET	0.15	20/20	FC	5	Pk-Bkg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	144.860	"	"	20/30	"	"	Raw Pk	Na <sub>2</sub> O, MgO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	"	57.524	LiF 100	"	20/20	FC/SC	"	"	CaO, TiO <sub>2</sub>	
MnO	"	62.960	"	"	30/30	FC	10	Pk-Bkg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
MgO	"	21.528	OVO55	"	20/20	"	"	"	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	
CaO	"	113.094	LiF 100	"	30/20	"	"	Raw Pk	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, MgO	
Na <sub>2</sub> O	"	26.000	OVO55	0.46	20/20	FC	"	Pk - Bkg	SiO <sub>2</sub>	
K <sub>2</sub> O	"	136.666	LiF 100	0.15	"	FC	"	"	SiO <sub>2</sub>	
TiO <sub>2</sub>	"	86.152	"	"	"	"	"	"	CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K $\alpha_{1,2}$	141.000	Gc	0.15	30/30	"	"	Pk-Bkg	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
S	"	75.832	PET	"	30/50	"	30	"	SiO <sub>2</sub>	
Cl	"	65.468	PET	0.46	50/30	"	20	"	MnO, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Cr	K $\alpha_{1,2}$	69.320	LiF 100	0.15	50/50	FC	60	"	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	
Co	"	52.758	"	"	60/50	FC/SC	100	"	CaO	
Cu	"	45.012	"	"	50/50	"	60	Pk-Bkg/Bkg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co	
Rb	"	26.604	"	"	50/50	"	80	"	TiO <sub>2</sub> , Y	
"	K $\beta_1$	23.748	"	"	60/50	"	"	"		Y K $\alpha_{1,2}$
Sr	K $\alpha_{1,2}$	25.126	"	"	40/50	"	60	Pk - Bkg/Bkg	CaO, Rb, Nb, MnO	
"	K $\beta_1$	22.414	"	"	"	"	"	"		Zr K $\alpha_{1,2}$
Y	K $\alpha_{1,2}$	23.754	"	"	60/50	"	80	Pk-Bkg/Bkg	MnO, Zr, Pb, Zn, Ba	Rb K $\beta_1$
"	K $\beta_1$	21.192	"	"	"	"	"	"		
Zr	K $\alpha_1$	22.528	"	"	40/50	"	"	Pk - Bkg/Bkg	Zn, Sr, Rb, Nb, Cr, MgO	Sr K $\beta_1$
Ni	K $\alpha_{1,2}$	48.646	"	"	50/50	"	100	Pk-Bkg/Bkg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO, TiO <sub>2</sub>	

Tabla IV.14 (Continuación)

Elemento o compuesto	Línea analítica	Ángulo 2 $\theta$	Cristal	Colimador (°)	Tubo (kV/mA)	Detector <sup>2</sup>	Tiempo (seg.)	Modelo de Intensidad <sup>1</sup>	Correcciones por absorción-reforzamiento	Corrección espectral
Zn	K $\alpha_{1,2}$	41.796	LiF 100	0.15	50/50	FC/SC	80	Pk-Bkg	CaO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Y	
Pb	L $\beta_1$	28.24	"	"	"	"	100	Pk-Bkg /Bkg		
"	L $\alpha_1$	33.946	"	"	60/50	"	"	"	As, Rb	As K $\alpha_{1,2}$
As	K $\alpha_{1,2}$	33.992	"	"	"	"	"	Pk-Bkg / Bkg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb L $\alpha_1$
"	K $\beta_1$	30.442	"	"	20/5	"	"	"		
Nb	K $\alpha_1$	21.378	"	"	60/50	"	"	Pk-Bkg/Bkg		Y K $\beta_1$
Ba	L $\alpha_1$	87.136	"	"	"	FC	"	Pk-Bkg/Bkg	TiO <sub>2</sub> , Zr, Co	Ti K $\alpha_{1,2}$

1. Se emplea máscara de 34 mm., modelo de Concentración I (Lachance-Trail) y no se utiliza filtro.

2. FC: Contador de flujo, SC: Centelleo.

3. (a) Pk-Bkg= Intensidad neta= intensidad de la señal analítica - intensidad de la señal del fondo espectral; (b) (Pk - Bkg) / Bkg, similar a (a) pero se divide por la intensidad de la señal del fondo espectral y (c) Raw Pk, equivale a la intensidad absoluta

Tabla IV.16 Elementos mayoritarios, minoritarios y trazas presentes en los CRM (Govindaraju, K., 1994)<sup>1,2</sup>

Elemento <sup>3</sup>	GSD-9	Soil-7	LKSD-1	GSD-11
SiO <sub>2</sub>	64.89	38.5	40.1	76.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.58	8.9	7.8	10.37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.86	3.7	4.11	4.39
MnO	0.08	0.08	0.09	0.32
MgO	2.39	1.9	1.73	0.62
CaO	5.35	22.9	10.8	0.47
Na <sub>2</sub> O	1.44	0.6	2.0	0.46
K <sub>2</sub> O	1.99	2.9	1.14	3.28
TiO <sub>2</sub>	0.92	0.5	0.5	0.35
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.15	0.11	0.16	0.59
Cl	50	80	—	290
S	150	1,200	5,300	170
Pb	23	60	82	636
Cr	85	60	31	40
Co	14.4	8.9	11	8.5
Cu	32.1	11	44	78.6
Rb	80	51	24	408
Sr	166	108	250	29
Y	26.6	21	19	42.7
Zr	370	185	134	153
Ni	32.3	26	16	14.4
Zn	78	104	331	373
Nb	17.7	12	7	25
Ba	430	159	430	260
%LOI <sup>4</sup>	7.21	20.5	29.9	3.02

1.- Valores no reportados en la literatura señalada fueron obtenidos de la hoja de certificación de los CRM o mediante WDXRF.

2.- Los valores para CRM empleados en la curva de calibración se encuentran en el apéndice VII.1

3.- Los óxidos se reportan como %P/P y las especies elementales en µg/g.

4.- Pérdida por ignición.

### 3.2 APLICACION DE LA METODOLOGIA DESARROLLADA

Las tablas IV.19 y IV.20 muestran los valores obtenidos mediante WDXRF para muestras prensadas permitiendo observar la diferencia en la composición de la matriz, lo que debe ser considerado al comparar los resultados obtenidos mediante las tres técnicas espectroscópicas.

Por ejemplo, las muestras de lodos de digestión, dada su procedencia, tienen un alto contenido de P y Cl en relación con los CRM. Por tanto, debido a que no se hicieron correcciones de matriz por estos elementos, es posible que al hacer la evaluación comparativa de los resultados no exista similitud entre ellos. En relación con las muestras T-6, T-7, T-13 a T-16, se observa un alto contenido de Zn en comparación con los CRM, éste normalmente no se considera elemento mayoritario, pero dado su nivel de concentración ejerce efecto supresor dando lugar a un error por exceso en la concentración de As.

Se observó anteriormente que valores altos de la relación Pb/As sí tienen efecto sobre la aplicación del algoritmo matemático empleado por el equipo para corregir la interferencia espectral por el Pb sobre la línea del As, por tanto, se espera también discordancia entre los resultados obtenidos por las tres técnicas analíticas empleadas en el presente trabajo de investigación para las muestras recolectadas cerca de la planta de beneficio y de la entrada de aguas negras a la laguna.

Los resultados de la aplicación a muestras reales de la metodología analítica desarrollada mediante WDXRF, se muestran en la tabla IV.17. En general, la caracterización de las zonas de muestreo concuerda con lo observado mediante ETAAS e ICP-MS.

Tabla IV.17 Determinación de As en matrices ambientales mediante WDXRF, n=2

Muestra	Concentración ( $\mu\text{g/g}$ )	% RSD
T-1	25.0 $\pm$ 1.0	4.0
T-2	26.0 $\pm$ 1.0	3.8
T-3	25.7 $\pm$ 0.9	3.5
T-4	30.3 $\pm$ 0.9	3.0
T-5	25.0 $\pm$ 1.0	4.0
T-6	204.5 $\pm$ 0.5	0.2
T-7	190.0 $\pm$ 0.0	0.0
T-8	5.5 $\pm$ 0.5	9.1
T-9	6.5 $\pm$ 0.5	7.7
T-10	9.0 $\pm$ 0.0	0.0
T-11	6.5 $\pm$ 0.5	7.7
T-12	6.0 $\pm$ 2.0	33.3
T-13	249.0 $\pm$ 4.0	1.6
T-14	268.0 $\pm$ 0.0	0.0
T-15	123.7 $\pm$ 1.2	1.0
T-16	126.0 $\pm$ 1.0	0.8
T-17	38.0 $\pm$ 2.0	5.3
T-18	30.5 $\pm$ 1.5	4.9
T-19	38.0 $\pm$ 1.0	2.6
T-20	36.0 $\pm$ 1.0	2.8

Tabla IV.18 Elementos mayoritarios y minoritarios en las matrices de las muestras de origen ambiental<sup>1</sup>.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	S
T-1	32.72	7.86	4.03	0.05	1.59	12.64	0.93	1.42	0.65	3.25	1400	5700
T-2	33.45	7.90	4.04	0.05	1.58	12.57	0.90	1.42	0.62	3.46	1400	5600
T-3	32.74	7.83	4.02	0.05	1.57	12.6	0.90	1.41	0.63	3.42	1400	5700
T-4	61.39	12.46	4.15	0.10	1.36	3.15	0.96	2.48	0.60	0.13	500	1500
T-5	55.38	10.66	3.75	0.15	1.43	4.12	0.9	2.54	0.57	0.28	800	1100
T-6	54.54	16.14	7.24	0.13	3.04	3.86	0.77	2.26	0.73	0.31	100	500
T-7	54.54	16.20	7.36	0.13	2.81	2.73	0.90	2.00	0.88	0.20	100	600
T-8	46.72	9.96	3.90	0.07	1.82	17.85	0.50	1.72	0.62	0.16	30	300
T-9	46.58	10.07	3.95	0.06	1.82	18.52	0.50	1.67	0.62	0.15	30	300
T-10	46.32	9.97	3.93	0.06	1.82	18.44	0.47	1.66	0.60	0.14	30	300
T-11	46.04	9.64	4.01	0.07	1.75	18.48	0.49	1.76	0.64	0.15	70	500
T-12	45.99	9.99	3.96	0.07	1.79	18.71	0.50	1.69	0.62	0.14	30	200
T-13	56.96	16.06	7.31	0.14	2.86	3.41	0.87	2.24	0.76	0.28	200	170
T-14	55.7	16.17	7.46	0.14	2.97	3.38	0.79	2.19	0.76	0.30	100	170
T-15	52.74	15.93	6.73	0.14	2.30	4.49	0.64	2.09	0.70	0.26	100	3100
T-16	51.35	15.49	6.65	0.14	2.22	4.49	0.62	2.06	0.68	0.25	100	3100
T-17	66.5	9.55	2.93	0.08	0.69	2.69	1.21	2.54	0.36	0.15	100	900
T-18	72.39	8.33	2.55	0.06	0.46	1.95	1.15	2.75	0.27	0.10	100	800
T-19	63.88	11.88	4.01	0.08	1.04	2.99	0.68	2.45	0.60	0.16	100	700
T-20	64.86	11.26	3.83	0.07	0.96	2.85	0.65	2.45	0.61	0.18	100	600

<sup>1</sup>Los óxidos se reportan como %P/P y las especies elementales en µg/g.



Tabla IV.19 Elementos minoritarios y traza en las matrices de las muestras de origen ambiental ( $\mu\text{g/g}$ ).

Muestra	Pb	Cr	Co	Cu	Rb	Sr	Y	Zr	Ni	Zn	Nb	Ba
T-1		65	9	11	52	768	3	129	75	1240	10	1025
T-2	81	63	8	9	52	774	2	137	73	1236	10	1024
T-3	86	63	8	11	53	762	3	122	74	1237	10	1051
T-4	59	77	9	31	121	148	31	258	29	129	17	801
T-5	59	77	9	26	109	152	30	233	26	138	15	831
T-6	555	128	19	138	142	119	20	132	59	1252	13	608
T-7	405	132	20	139	114	126	18	161	63	1061	14	490
T-8	12	49	9	19	66	242	18	162	27	95	12	279
T-9	12	49	9	20	65	238	19	171	27	94	12	386
T-10	9	49	9	21	65	240	18	162	27	93	12	370
T-11	13	49	9	22	65	243	19	163	27	97	12	404
T-12	16	48	9	21	66	238	18	162	27	95	12	376
T-13	507	126	19	156	126	120	8	126	57	1754	14	532
T-14	530	127	19	162	126	114	8	122	58	1808	13	575
T-15	333	93	14	94	149	152	30	187	47	730	21	612
T-16	337	93	17	95	148	152	30	184	47	730	20	605
T-17	85	74	8	21	106	113	28	240	17	126	14	916
T-18	77	55	8	16	108	80	28	222	16	93	13	952
T-19	73	100	13	54	152	122	32	256	37	176	15	802
T-20	62	89	8	54	147	117	31	245	34	150	14	728

### 3.3 CONCLUSIONES PARTICULARES

- Las condiciones instrumentales y analíticas empleadas en el presente trabajo de investigación para la determinación de As en matrices de origen ambiental y geológico, no logran corregir de modo satisfactorio las interferencias de matriz (absorción y/o reforzamiento de la señal) ni la interferencia espectral de Pb en la línea analítica del As. Los siguientes resultados del proceso de validación utilizando cuatro CRM (GSD-9, GSD-11, LKSD-1 y SOIL-7) demuestran lo anterior:  $LDM = 1.2 \mu\text{g/g}$ ,  $\% RSD_{\text{promedio}} = 5.3$ ,  $\% \text{ error relativo}_{\text{promedio}} = 26.8 \pm 28.8$ . Se recomienda para un trabajo futuro considerar los efectos matriz de otros elementos presentes en este tipo de matrices y no considerados en este trabajo (Ba y Zn), y obtener de este modo una aplicación más eficiente de los algoritmos matemáticos requeridos por la técnica. Además, los resultados indican que existe un límite aceptable de validez con respecto a la relación As: Pb para la aplicación de la ecuación de corrección espectral.

- La metodología analítica desarrollada se aplica al análisis de muestras reales ya que la exactitud depende del contenido de arsénico, y de la relación Pb/As. En general, los resultados obtenidos muestran concordancia con lo concluido hasta el momento sobre los niveles de As encontrados en función de la zona de muestreo.

#### 4. CONCLUSIONES GENERALES SOBRE LAS METODOLOGIAS DESARROLLADAS

La tabla IV.20 muestra los valores de As obtenidos experimentalmente para cada CRM mediante ETAAS, ICP-MS y WDXRF. En las conclusiones particulares para cada técnica se han explicado las diferencias observadas respecto al valor certificado.

Ahora, la tabla IV.21 permite establecer las siguientes observaciones:

Como ya se ha mencionado anteriormente, en WDXRF es necesario considerar el efecto de matriz de aquellos elementos que se encuentran en concentraciones altas respecto al analito.

En el presente trabajo de investigación los valores experimentales obtenidos mediante WDXRF para GSD-9 y Soil-7 son los más inexactos. El estándar certificado GSD-9 es el que tiene los mayores valores para las relaciones (elemento/As), y el resultado obtenido para Soil-7 debido a la alta relación Pb/As, indica que el algoritmo empleado por el software del equipo para la corrección espectral de la línea  $Pb\ L\alpha_1$  sobre  $As\ K\alpha_{1,2}$ , tiene un límite de aplicación.

Tabla IV.20 Valores obtenidos experimentalmente para As en los CRM ( $\mu\text{g/g}$ ).

CRM	Valor certificado ( $\mu\text{g/g}$ ).	ETAAS	ICP-MS	WDXRF
GSD-9	8.4	$8.8 \pm 1.0$	$8.0 \pm 1.3$	$11.5 \pm 1.5$
Soil-7	13.4	$12.8 \pm 1.3$	$12.7 \pm 0.0$	$22.2 \pm 1.0$
LKSD-1	40.0	$40.1 \pm 1.1$	$39.2 \pm 0.8$	$39.5 \pm 1.5$
GSD-11	188.0	$174.9 \pm 3.4$	$177.9 \pm 0.8$	$192.0 \pm 1.0$

Tabla IV.21 Relación (elemento/As) para mayoritarios, minoritarios y trazas presentes en los CRM.

Elemento	GSD-9	Soil-7	LKSD-1	GSD-11
SiO <sub>2</sub>	77.3 E3 <sup>1</sup>	28.7 E3	10.0 E3	4.1 E3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6 E3	6.6 E3	2.0 E3	0.6 E3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.8 E3	2.8 E3	1.0 E3	0.2 E3
MnO	0.1 E3	0.1 E3	0.02 E3	0.02 E3
MgO	2.8 E3	1.4 E3	0.4 E3	0.03 E3
CaO	6.4 E3	17.1 E3	2.7 E3	0.03 E3
Na <sub>2</sub> O	1.7 E3	0.4 E3	0.5 E3	0.02 E3
K <sub>2</sub> O	2.4 E3	2.2 E3	0.3 E3	0.2 E3
TiO <sub>2</sub>	1.1 E3	0.4 E3	0.1 E3	0.02 E3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.2 E3	0.1 E3	0.04 E3	0.03 E3
Cl	6.0	6.0	—	1.5
S	17.9	89.6	132.5	0.9
Pb	2.7	4.5	2.1	3.4
Cr	10.1	4.5	0.8	0.2
Co	1.7	0.7	0.3	0.05
Cu	3.8	0.8	1.1	0.4
Rb	9.5	3.8	0.6	2.2
Sr	19.8	8.1	6.3	0.2
Y	3.2	1.6	0.5	0.2
Zr	44.0	13.8	3.4	0.8
Ni	3.8	1.9	0.4	0.08
Zn	9.3	7.8	8.3	2.0
Nb	2.1	0.9	0.2	0.1
Ba	51.2	11.9	10.8	1.4

<sup>1</sup> E3= x 10<sup>3</sup>

Los resultados de la aplicación de la metodología desarrollada a las muestras sólidas ambientales mediante ETAAS, ICP-MS y WDXRF se muestran en la Tabla IV.22. Los resultados obtenidos por WDXRF para las muestras de lodos de digestión (T-1 a T-3) y sedimentos lagunares (T-6, T-7, T-15 y T-16) difieren en aproximadamente el doble respecto a los niveles encontrados mediante ETAAS e ICP-MS, debido principalmente a que poseen los mayores valores para la relación Pb/As (el nivel de concentración del Pb en estas muestras se considera alto respecto a los CRM empleados en la curva de calibración). Sin embargo, para T-13 y T-14 para los cuales no había similitud entre las dos técnicas mencionadas previamente, sí se encuentra relación entre ETAAS y WDXRF (tabla IV.22). La explicación a lo anterior posiblemente se basa en los resultados de las tablas IV.18 y IV.19. Las

tablas muestran los valores obtenidos mediante WDXRF para muestras prensadas y se observa la diferencia en la composición de la matriz. La diferencia en concentración para las muestras de lodos de digestión se puede explicar por lo siguiente: dada su procedencia, tienen un alto contenido de P y Cl en relación con los CRM, por tanto, se observa el efecto supresor de la radiación de excitación primaria (fig. IV.5) debido a que el efecto de esta matriz ligera no se consideró en la calibración para As (van Dalen, G., et al., 2000, Potts, Ph. J., et al., 2000). En relación con las muestras T-6, T-7, T-13 a T-16, se observa un alto contenido de Zn en comparación con los CRM, este normalmente no se considera elemento mayoritario pero dada su alta concentración en las muestras mencionadas además de las T-1 a T-3, ejerce al igual que el P, un efecto supresor dando lugar a un error por exceso en la concentración de As.

La baja precisión (tabla IV.22) observada en el análisis de las muestras T-13 y T-14 mediante ETAAS indica posiblemente que se necesita optimizar un programa de temperaturas especialmente para esta matriz, ya que la concentración de As promedio corresponde al promedio entre las concentraciones obtenidas para ICP-MS y WDXRF. Y, de los resultados obtenidos para ICP-MS se concluye que la ecuación proporcionada por el equipo logra corregir satisfactoriamente la interferencia espectral del ión poliatómico  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  sobre  $^{75}\text{As}$ .

Tabla IV.22 Concentración de As ( $\mu\text{g/g}$ ) encontrado en cada zona de muestreo.

<i>Zona de muestreo (Clave)</i>	<i>ETAAS</i>	<i>ICP-MS</i>	<i>WDXRF</i>
Lodos de digestión aerobia (T-1 a T-3)	$9.3 \pm 0.5$	$7.7 \pm 0.2$	$25.6 \pm 0.4$
Suelo agrícola de Zacatecas (T-4 a T-5)	$29.6 \pm 1.8$	$26.3 \pm 1.4$	$27.7 \pm 2.7$
Suelo, área planta de beneficio (T-6 a T-7)	$104.0 \pm 7.0$	$97.5 \pm 3.4$	$197.3 \pm 7.3$
Suelo agrícola de Tamaulipas (T-8 a T-12)	$9.0 \pm 0.7$	$11.8 \pm 0.3$	$6.7 \pm 1.2$
Sedimento lagunar, área planta de beneficio (T-13 a T-14)	$229.3 \pm 17.4$	$175.9 \pm 3.2$	$258.5 \pm 9.5$
Sedimento lagunar, área de aguas negras (T-15 a T-16)	$56.5 \pm 1.5$	$55.5 \pm 0.3$	$124.9 \pm 1.1$
Sedimento lagunar, zona de playa (T-17 a T-18)	$25.9 \pm 2.1$	$30.0 \pm 1.0$	$34.3 \pm 3.8$
Sedimento lagunar, noreste de la laguna (T-19 a T-20)	$34.8 \pm 3.3$	$35.1 \pm 1.9$	$37.0 \pm 1.0$

Las diferencias observadas en los resultados de la tabla IV.22 se explican a través de los datos mostrados en las tablas IV.23 y IV. 24, que corresponden a la relación de elementos mayoritarios, minoritarios y trazas presentes en la matriz de las muestras.

La mayor diferencia en valores de As encontrados en la muestras corresponde a: los lodos de digestión, y las muestras de la zona de la laguna (área de la cortina de la presa y planta de beneficio de minerales). Por tanto, se concluye que WDXRF no logra corregir de modo eficiente la interferencia espectral de Pb sobre el As a valores altos de la relación Pb/As. Además, especialmente para los lodos de digestión, existe la contribución de las interferencias de matriz no corregidas durante la calibración: Ba y Zn.

Tabla IV.23 Relación (elemento/As) para mayoritarios y minoritarios en las matrices de las muestras de origen ambiental.

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	S
T-1	3.8	0.9	0.5	0.01	0.2	1.5	0.1	0.2	0.1	0.4	164.7	670.6
T-2	3.9	0.9	0.5	0.01	0.2	1.5	0.1	0.2	0.1	0.4	164.7	658.8
T-3	3.9	0.9	0.5	0.01	0.2	1.5	0.1	0.2	0.1	0.4	164.7	670.6
T-4	2.2	0.4	0.15	0.004	0.05	0.1	0.03	0.1	0.02	0.01	17.9	17.9
T-5	2.0	0.4	0.1	0.005	0.05	0.1	0.03	0.1	0.02	0.01	28.7	39.4
T-6	0.5	0.16	0.07	0.001	0.03	0.04	0.01	0.02	0.01	0.003	1.0	14.9
T-7	0.5	0.16	0.07	0.001	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.002	1.0	6.0
T-8	5.1	1.1	0.4	0.01	0.2	1.9	0.1	0.2	0.1	0.02	3.3	32.6
T-9	5.1	1.1	0.4	0.01	0.2	2.0	0.1	0.2	0.1	0.02	3.3	32.6
T-10	5.0	1.1	0.4	0.01	0.2	2.0	0.1	0.2	0.1	0.02	3.3	32.6
T-11	5.0	1.0	0.4	0.01	0.2	2.0	0.1	0.2	0.1	0.02	7.6	54.3
T-12	5.0	1.1	0.4	0.01	0.2	2.0	0.1	0.2	0.1	0.02	3.3	21.7
T-13	0.2	0.1	0.03	0.001	0.01	0.01	0.004	0.01	0.003	0.001	0.8	0.7
T-14	0.2	0.1	0.03	0.001	0.01	0.01	0.003	0.01	0.003	0.001	0.4	0.7
T-15	0.9	0.3	0.1	0.003	0.04	0.1	0.01	0.04	0.01	0.005	1.8	55.4
T-16	0.9	0.3	0.1	0.003	0.04	0.1	0.01	0.04	0.01	0.004	1.8	55.4
T-17	2.2	0.3	0.1	0.003	0.02	0.1	0.04	0.1	0.01	0.005	3.3	29.9
T-18	2.4	0.3	0.1	0.002	0.02	0.1	0.04	0.1	0.01	0.003	3.3	26.6
T-19	1.8	0.3	0.1	0.002	0.03	0.1	0.02	0.1	0.02	0.004	2.8	19.7
T-20	1.8	0.3	0.1	0.002	0.03	0.1	0.02	0.1	0.02	0.005	2.8	16.9

Tabla IV.24 Relación (elemento/As) para minoritarios y traza en las matrices de las muestras de origen ambiental.

Muestra	Pb	Cr	Co	Cu	Rb	Sr	Y	Zr	Ni	Zn	Nb	Ba
T-1	10.5	7.6	1.1	1.3	6.1	90.4	0.4	15.2	8.8	145.9	1.2	120.6
T-2	9.5	7.4	0.9	1.1	6.1	91.1	0.2	16.1	8.6	145.4	1.2	120.6
T-3	10.1	7.4	0.9	1.3	6.2	89.6	0.4	14.4	8.7	145.5	1.2	120.6
T-4	2.1	2.8	0.3	1.1	4.3	5.3	1.1	9.2	1.0	4.6	0.6	28.7
T-5	2.1	2.8	0.3	0.9	3.9	5.4	1.1	8.4	0.9	9.6	0.5	29.8
T-6	5.5	1.3	0.2	1.4	1.4	1.2	0.2	1.3	0.6	12.4	0.1	6.0
T-7	4.0	1.3	0.2	1.4	1.1	1.3	0.2	1.6	0.6	10.5	0.1	4.9
T-8	1.3	5.3	1.0	2.1	7.2	26.3	2.0	17.6	2.9	10.3	1.3	30.3
T-9	1.3	5.3	1.0	2.2	7.1	25.9	2.1	18.6	2.9	10.2	1.3	42.0
T-10	1.0	5.3	1.0	2.3	7.1	26.1	2.0	17.6	2.9	10.1	1.3	40.2
T-11	1.4	5.3	1.0	2.4	7.1	26.4	2.1	17.7	2.9	10.5	1.3	43.9
T-12	1.7	5.2	1.0	2.3	7.2	25.9	2.0	17.6	2.9	10.3	1.3	40.9
T-13	2.1	0.5	0.1	0.6	0.5	0.5	0.03	0.5	0.2	7.2	0.1	2.2
T-14	2.2	0.5	0.1	0.7	0.5	0.5	0.03	0.5	0.2	7.4	0.1	2.4
T-15	5.9	1.7	0.3	1.7	2.7	2.7	0.5	3.3	0.8	13	0.4	10.9
T-16	6.0	1.7	0.3	1.7	2.6	2.7	0.5	3.3	0.8	13	0.4	10.8
T-17	2.8	2.5	0.3	0.7	3.5	3.8	0.9	8.0	0.6	4.2	0.5	30.4
T-18	2.6	1.8	0.3	0.5	3.6	2.7	0.9	7.4	0.5	3.1	0.4	31.6
T-19	2.1	2.8	0.4	1.5	4.3	3.4	0.9	7.2	1.0	4.9	0.4	22.5
T-20	1.7	2.5	0.2	1.5	4.1	3.3	0.9	6.9	1.0	4.2	0.4	20.4



## V. CONCLUSIONES GLOBALES

- **ETAAS.-** La aplicación de un único programa de temperaturas optimizado y de Ru reducido con clorhidrato de hidroxilamina, al análisis de 4 estándares certificados proporciona valores aceptables para los criterios de desempeño analítico utilizados en la validación de metodología analítica (sensibilidad:  $0.003 \text{ abs} \cdot (\mu\text{g/L})^{-1}$ , LDM=  $2.4 \mu\text{g/L}$ , % RSD<sub>promedio</sub> = 6.6 y % error relativo<sub>promedio</sub> =  $-1.6 \pm 4.5$ ).
- **ICP-MS.-** El empleo de la calibración con estándar interno, igualación de la matriz mineral y la aplicación de la ecuación de corrección espectral, proporcionan resultados aceptablemente satisfactorios lo cual se refleja en los siguientes valores obtenidos durante el proceso de validación empleando 4 CRM: sensibilidad=  $0.084 \text{ cps} \cdot (\mu\text{g/L})^{-1}$ , LDM=  $0.2 \mu\text{g/L}$ , %RSD= 1.6 y % error relativo<sub>promedio</sub> =  $4.4 \pm 1.4$ .
- **WDXRF.-** Las condiciones instrumentales y analíticas empleadas en el presente trabajo de investigación para la determinación de As en matrices de origen ambiental y geológico, no logran corregir de modo satisfactorio las interferencias de matriz (absorción y/o reforzamiento de la señal) ni la interferencia espectral de Pb en la línea analítica del As. Los siguientes resultados del proceso de validación utilizando 4 CRM demuestran lo anterior: LDM=  $1.2 \mu\text{g/g}$ , % RSD<sub>promedio</sub> = 5.3, % error relativo<sub>promedio</sub> =  $26.8 \pm 28.8$ .
- Bajo las condiciones analíticas e instrumentales empleadas en la determinación de As en las matrices ambientales de las muestras analizadas en este trabajo, la metodología desarrollada mediante ICP-MS proporciona los resultados más exactos y de menor incertidumbre (es decir, técnica con mayor certeza y precisión), además de ser la técnica más sensible y robusta. ETAAS resulta ser más exacta y menos precisa en comparación con WDXRF, ésta última tiene la ventaja de que la muestra requiere un mínimo tratamiento, pero necesita un análisis preliminar de elementos mayoritarios y minoritarios para realizar una correcta calibración y así obtener resultados satisfactorios.

- De acuerdo a lo anterior, la metodología analítica desarrollada en cada una de las técnicas se considera aplicable a muestras reales de origen ambiental. Así mismo, en el presente trabajo de investigación los resultados obtenidos permiten concluir lo siguiente:
  - ◊ Se observa homogeneidad en las muestras para cada zona y punto de muestreo seleccionado.
  - ◊ Las muestras de lodos de la planta de tratamiento de aguas residuales de la ciudad de Nuevo Laredo, Tamaulipas, y de suelo agrícola de Tamaulipas y Zacatecas presentan niveles de arsénico considerados normales en este tipo de muestras, según lo reportado en la literatura.
  - ◊ La laguna de “El Pedernalillo” (o “La Zacatecana”) en Zacatecas presenta altos niveles de concentración de As, especialmente en las siguientes zonas de muestreo seleccionadas: cerca de la planta de beneficio de minerales, área de la cortina de la presa y entrada del drenaje municipal a la laguna. Según lo reportado en la literatura lo anterior puede considerarse ya como zona con daño ecológico ocasionado por la presencia de As. La zona donde se registra un mayor nivel de concentración de As es la ubicada cerca de la cortina de la presa y los jales mineros, en segundo lugar el área cerca de la planta de beneficio de minerales y en tercer lugar la zona muestreada en la entrada del drenaje municipal.

## VI. ANEXOS

### 1. CRITERIOS DE DESEMPEÑO ANALITICO

#### 1.1 GENERALIDADES

La eficiencia de un método analítico está caracterizada usualmente por la exactitud y precisión de los resultados analíticos obtenidos con base en un procedimiento de calibración dado. Las características del método analítico y su aplicabilidad al trabajo fino son establecidas a través de la validación, la que se lleva a cabo mediante el empleo de CRM y la evaluación estadística (calidad analítica) de sus resultados. La validación consiste en la confirmación, mediante examinación y abastecimiento de evidencia objetiva, de que los requisitos particulares para un uso específico propuesto están cumplidos (Permanent Liaison Group, PLG, 1998). La calidad analítica se refiere a la estimación de selectividad y especificidad, intervalo, linealidad, sensibilidad, LD y LC, exactitud y precisión del método particular de análisis.






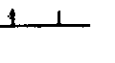
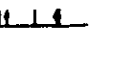
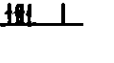
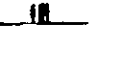
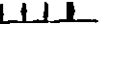
Es importante reconocer que una medida estadística de la calidad de un ensayo no se puede obtener a menos de que se realice una serie de pruebas. Si solamente se realiza una medición, se toma este valor como el resultado. Sin embargo, si se emplean réplicas es más improbable que los resultados sean exactamente el mismo. Un resultado numérico significativo de una serie de pruebas es la media aritmética o promedio de los resultados individuales :

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^N X_i / N \quad (\text{VI.1})$$

donde  $\bar{X}$  representa la media aritmética,  $X_i$  representa el resultado numérico de la *i*ésima corrida y  $N$  es el número total de mediciones. La media verdadera o real de una población suele indicarse con una  $\mu$ , en tanto que la media de una muestra se representa por  $\bar{X}$ . Los valores de  $\bar{X}$  y  $\mu$  son iguales cuando la muestra corresponde de hecho a la población finita total, en cuyo caso se puede emplear cualquiera de ambos símbolos.

La medición de la incertidumbre ha llegado a ser un concepto importante en la química analítica ya que unifica muchos conceptos sobre la calidad de los datos. Las técnicas quimiométricas juegan un

papel importante para la estimación de la incertidumbre, además de separar y cuantificar los diversos componentes de ésta en un análisis. La medición de la incertidumbre se ha definido de manera informal como “el intervalo alrededor del resultado de una medición la cual contiene el valor cierto con alta probabilidad”. Esta definición resulta ser más comprensible que la formal proporcionada por la Organización Internacional para la Estandarización, ISO: “un parámetro asociado con el resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que pueden ser razonablemente atribuidos a la cantidad medida” (Ramsey, M.H., 1998). La cantidad medida formalmente se define como la “cantidad particular sujeta a medición” y en química analítica se puede definir informalmente como el valor cierto de la concentración analítica en un segmento especificado del material y no sinónimo de analito. El valor cierto es siempre desconocido, pero cuando se estima como “el valor de referencia aceptado” éste actúa como un punto de referencia para la estimación de la incertidumbre, error, exactitud y sesgo. La incertidumbre de la medición es bastante diferente del error. El error es “el resultado de la medición menos el valor cierto del valor medido”, de este modo contiene los componentes del error aleatorio y sistemático. El error aleatorio consiste de pequeñas diferencias en valores sucesivos de una medición realizada repetitivamente. La magnitud de este error se puede evaluar y minimizar, pero no corregir y en una medición puede presentarse como un valor alto y bajo, variando alrededor de un valor promedio (afecta la precisión). El error sistemático es aquél que se puede evitar o al menos evaluarse y corregirse, éste es constante mostrando tendencia a la alta o a la baja (lo cual limita la desviación), ver fig. VI.1. Sesgo es “la diferencia entre el resultado obtenido de la prueba y un valor aceptado de referencia”. En la práctica éste se estima como el promedio de un gran número de mediciones y es esencialmente sistemático. La certeza carece de sesgo y se define formalmente como “la proximidad en concordancia, entre el valor promedio obtenido a partir de una serie de resultados de un ensayo y un valor aceptado de referencia”. La precisión o dispersión de resultados es “la proximidad en concordancia entre resultados independientes de un ensayo bajo condiciones determinadas” y describe el error aleatorio. Ejemplos de tales condiciones son la repetibilidad y reproducibilidad, las cuales se pueden definir como “la proximidad en concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas de la misma cantidad medida realizadas bajo las mismas condiciones de medición” y “proximidad en concordancia entre los resultados de las mediciones de la misma cantidad medida realizadas bajo condiciones alternas de medición”, respectivamente. Los términos “sesgo” y “precisión” pueden usarse, por tanto, para describir la calidad de los métodos de medición, mientras que los términos “incertidumbre” y “error” se refieren a mediciones individuales. La figura VI.1, representa gráficamente los términos anteriores.

Visualización en 2 D	a 	b 	c 	d 	e 
Visualización en 1 D					
Desviación del método	Desconocida	Pequeña	Grande	Pequeña	Grande
Precisión del método	Desconocida	Pobre	Buena	Buena	Pobre
Error de una medición	Grande para ■	Grande para ■	Grande para ■	Pequeña para ■	Pequeña para ■ Grande para □
Incertidumbre de una medición	Grande	Grande	Grande	Pequeña	Grande

● y | : Valor cierto  
■, □, † y ‡ : Mediciones

Figura VI.1 Diferencia entre los términos desviación, precisión, error e incertidumbre (Ramsey, M.H., 1998).

(a) A partir de una medición única (■) de una concentración analítica es imposible estimar la desviación o precisión de un método de medición, sin embargo, el error de esa única medición es simplemente la diferencia respecto al valor cierto de la concentración analítica (●). (e) Si el método de medición tiene un gran valor de desviación y precisión, es aún posible tener una medición única con un error pequeño (■), pero tendrá un gran valor de incertidumbre.

El término “exactitud” se utiliza para expresar el error de una medición y se define como “la proximidad en concordancia entre un resultado de una prueba y el valor de referencia aceptado”.

## 1.2 PRECISION

El error se puede expresar en términos absolutos (la diferencia se expresa en las unidades físicas de la cantidad medida) o en términos relativos (la diferencia se expresa como una fracción o porcentaje del valor medido).

La desviación del valor promedio  $d_i$ , se define para cada medición individual. Esta es la diferencia entre cada valor medido  $X_i$  y el valor promedio de las mediciones del análisis,  $\mu$ .

$$d_i = |X_i - \mu| \quad (VI.2)$$

El método más común para medir la precisión de una serie de resultados es la desviación estándar real, que es la raíz cuadrada de la varianza ( $\sigma^2$  o  $v$ ), Kennedy, J.B., et al., 1982 (ecuación VI.3). La desviación es siempre positiva y sus unidades son las mismas que la cantidad medida.

$$\sigma^2 = (d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_N^2) / N = [ \sum_{i=1}^N (X - \mu)^2 ] / N \quad (\text{VI.3})$$

Cuando se analiza sólo un número limitado de muestras extraídas de una población o universo se desconoce la media real o de la población  $\mu$  y sólo se tiene el promedio de las observaciones reales,  $\bar{X}$ , o sea, la media de la muestra. Se calculan entonces las desviaciones con respecto a  $\bar{X}$  y no respecto de  $\mu$ , por lo que se emplea  $(N-1)$  en lugar de  $N$  como denominador de la expresión para estimar. De este modo la estimación de  $\sigma$  se representa por la letra  $s$ , para distinguirla de la desviación estándar real. La explicación de esta corrección de  $\sqrt{N/(N-1)}$ , conocida como corrección de Bessel, consiste en que la suma de los cuadrados de las desviaciones adquiere un valor mínimo cuando éstas se toman con respecto a la media de la muestra  $\bar{X}$  y, por tanto, es menor de lo que podríamos obtener considerando la media de una población. De esta forma la estimación de  $\sigma$  es:

$$s = \sqrt{ [ \sum_{i=1}^N (X - \bar{X})^2 ] / (N - 1) } \quad (\text{VI.4})$$

Es posible no tomar en consideración la corrección de Bessel cuando se trabaja con valores grandes de  $N$ . Es importante percatarse de las diferencias entre las ecuaciones VI.3 y VI.4 y emplear la correcta dependiendo de lo que nos interese: la desviación estándar de los datos de que disponemos (considerada como una población finita),  $\sigma$ , o una estimación de la desviación estándar de la población,  $s$ . Para el tratamiento estadístico de los resultados del presente documento se empleará esta última.

Otra medida estadística del error es el porcentaje de desviación estándar relativa,  $\%RSD$ , o coeficiente de variación.

$$\%RSD = (s / \bar{X}) 100 \quad (\text{VI.5})$$

En este punto es conveniente introducir el concepto de número de grados de libertad. Esta expresión desempeña un papel importante en los métodos estadísticos y por ello se debe tener una idea clara de su significado. Un grado de libertad, g.l., se define como una comparación entre los datos,

independientemente de otras que se realicen en el análisis. Cada una de las observaciones en una muestra al azar de tamaño  $N$  se puede comparar con otras  $N-1$  observaciones; de ahí que haya entonces  $(N - 1)$  grados de libertad.

Usualmente, se recomiendan tres o más mediciones para tener seguridad de los resultados (el presente tratamiento estadístico emplea 3 réplicas). Ya que de este modo es más probable la cancelación de los errores aleatorios.

La esencia del cálculo de los límites de confianza estriba en relacionar la desviación estándar de un resultado o error promedio aleatorio,  $\sigma$ , a la desviación estándar del valor promedio o error de la media,  $\sigma_m$ . En un caso sencillo, se asume que se conoce la desviación estándar asociada a cada réplica. Así, se tiene:

$$\sigma_m = \sigma / \sqrt{N} \quad (\text{VI.6})$$

De la curva Gaussiana o de distribución normal (figura VI.2) se obtienen los valores de  $\sigma$  mostrados en la tabla VI.1.

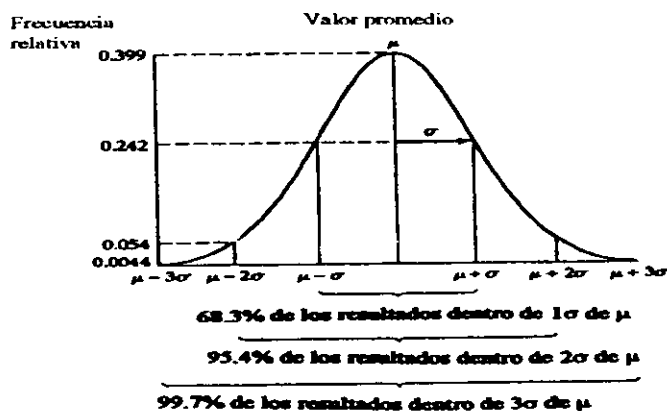


Figura VI.2 Distribución gaussiana (Rubinson, et al., 1998).

Para un número muy grande de resultados, la distribución de los resultados se aproxima a una curva Gaussiana caracterizada por la desviación estándar  $\sigma$  y un pico  $\sigma$  en el valor promedio. Cuando se escala la curva, el área bajo la misma es 1 (curva Gaussiana normalizada), entonces la altura del pico llega a ser 0.399. Para la curva normalizada, el valor del eje vertical a  $\sigma$  es 0.242, a  $2\sigma$  es 0.054 y a  $3\sigma$  0.0044. Después de que la curva se establece a partir de los resultados de réplicas se espera que para futuros experimentos sobre el mismo material: 68.3% de los resultados se encuentren dentro de  $\sigma$  y 95.4% de los resultados se encuentren dentro de  $2\sigma$ . Estos porcentajes son iguales a las áreas bajo la curva Gaussiana normalizada entre  $-\sigma$  y  $+\sigma$ , respectivamente.

Tabla VI.1 Precisión estadística

<i>Simbolo</i>	<i>Término</i>	<i>Nivel de confianza (%)</i>	<i>Probabilidad</i>
0.67σ	Error probable	50.0	1 / 2
σ	Desviación estándar, sigma	68.3	7 / 10
2σ	Dos sigma	95.4	19 / 20
3σ	Tres sigma	99.7	997 / 1000
4σ	Cuatro sigma	99.9	999 / 1000

El límite de confianza más común, o intervalo de confianza, se establece al nivel de 95%. Esto se escribe como 95% C.L. (límite de confianza) y equivale a  $1.96\sigma_m$ . Por tanto, cuando se conoce  $\sigma$

$$\text{media} \pm 95\% \text{C.L. para } \mu = \bar{X} \pm 1.96 (\sigma / \sqrt{N}) \quad (\text{VI.7})$$

La ecuación VI.7 representa la probabilidad del 95% de que cualquier  $X$  tendrá un valor entre el intervalo dado. La ecuación anterior no se aplica al análisis químico usual debido a que  $\sigma$  raras veces se conoce, por lo que la ec. VI.7 se modifica (ecuación VI.8) y esta última es la empleada en los cálculos estadísticos de los resultados del presente documento.

$$\text{media} \pm 95\% \text{C.L. para } \mu = \bar{X} \pm t(s / \sqrt{N}) \quad (\text{VI.8})$$

donde el valor de  $t$  se obtiene de tablas de distribución  $t$  de Student, con base en los grados de libertad y probabilidad  $\alpha$  o nivel de significación (probabilidad de que un valor quede fuera del intervalo, para este ejemplo se habla de un nivel de significación del 5% o, probabilidad  $\alpha = 0.05$ ).

### 1.3 DATOS DISCORDANTES

En un análisis de número de réplicas, un resultado puede estar bastante alejado del valor promedio. Este es llamado valor discordante o aberrante. ¿Se debe este considerar como parte del análisis o debe ser ignorado?. Existen dos alternativas para responder esta pregunta, el enfoque estadístico y el sentido común. Usualmente se emplean ambas. El tratamiento estadístico realizado en este documento emplea la prueba de Dixon o prueba-Q, ésta determina si un valor extremo está estadísticamente sujeto a rechazo. Para la aplicación de este método, los resultados se reescriben en orden de su valor. Se define entonces  $d$ , como la diferencia entre el posible valor discordante y el



resultado más próximo a este. Se obtiene el valor del intervalo del intervalo o rango,  $w$  (la diferencia entre el valor más alto y el más bajo).

Para tres a siete resultado, la prueba de Dixon compara el valor calculado de  $Q$  (ecuación VI.9), con un apropiado “valor crítico” de  $Q$  tabulado. Si el valor tabulado excede el valor crítico, entonces el valor atípico es rechazado con probabilidad  $\alpha = 0.05$  o  $\alpha = 0.01$ .

$$Q = d/w \tag{VI.9}$$

#### 1.4 EXACTITUD

Una “pobre” o “baja” exactitud, denota que el valor del promedio difiere significativamente del “valor cierto”. Esta diferencia es el error promedio,  $E_m (X - X_{cierto})$ , y se ilustra en la figura VI.3

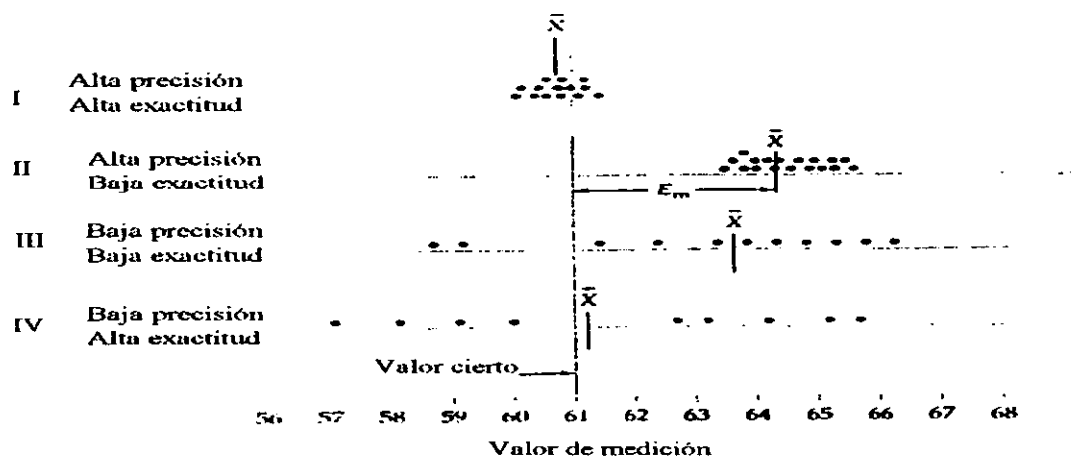


Figura VI.3 Exactitud y precisión (Rubinson, et al., 1998).

Cuatro gráficas de los valores de resultados de experimentos individuales. Se asume un “valor cierto” conocido; este es igual a 61.  $\bar{X}$  es el valor promedio de cada serie de experimentos I-IV.  $E_m$  es denominado el error promedio. El error relativo promedio es  $E_m/\bar{X}$  o como porcentaje  $(E_m/\bar{X}) \times 100$ .

La exactitud es esencial para asegurar la comparación de los resultados analíticos. Aunque la precisión se puede demostrar dentro del laboratorio bajo estrictas reglas de Aseguramiento de Calidad, QA, y Control de Calidad, QC, la certeza de los resultados se demuestra de manera eficiente mediante medios externos. Se pueden distinguir tres distintos: comparación con un método distinto, comparación con otros laboratorios y mediante el uso de materiales de referencia certificados (verificación de trazabilidad). El papel que juegan los materiales de referencia, RM y, los materiales de referencia certificados, CRM, es en principio bien conocido. Los requisitos para la producción de

ambos son, en principio, similares. Estos involucran las etapas de: preparación, homogeneización y estabilización, verificación de la homogeneidad y estabilidad a largo término del material. Vandecasteele, C., et al., 1993; define a un RM como un material o sustancia que tiene una o más propiedades lo suficientemente bien establecidas para ser empleadas en la calibración de un aparato, en la estimación de un método de medición o en la asignación de valores a materiales. Un CRM es un RM con una o más propiedades, las cuales son certificadas mediante un procedimiento validado y, el cual se acompaña de un certificado de trazabilidad u otro documento expedido por un organismo certificador. Los RM no necesitan ser sustancias puras, éstos pueden ser materiales naturales en cualquier estado físico. El valor certificado se obtiene mediante estudios inter-laboratorio denominados Round-Robin (ASTM-D-4204-82 y ASTM-E-691-87; ASTM, 1991).

En el presente trabajo de investigación los CRM se seleccionaron con base en lo siguiente:

- a) Datos reportados en bibliografía sobre la posible composición de la matriz de las muestras reales.
- b) Procedencia de las muestras (entorno del lugar de origen).
- c) XRFA preeliminar de mayoritarios para las muestras, en forma de perlas.
- d) Disponibilidad de CRMs.

Otro tipo de muestra es esencial en la determinación de la exactitud del método; ésta es el blanco reactivo o muestra control (éste último término se emplea con mayor frecuencia en el análisis bioquímico). El blanco reactivo contiene todos los componentes químicos en la misma concentración utilizada en la preparación de la muestra real, excepto el analito. De este modo, los resultados obtenidos permiten investigar las interferencias que afectan la exactitud. En este trabajo se emplean triplicados del blanco reactivo para el análisis.

## 1.5 PRUEBA DE HIPOTESIS

En una prueba de hipótesis se estudia la validez de una proposición o una inferencia que hacemos sobre algún aspecto de una distribución de probabilidad. Y a fin de probar una proposición, es preciso formular una hipótesis nula y una hipótesis alterna. En una prueba de hipótesis casi siempre se examina una característica específica, en el presente trabajo ésta será la media. En este procedimiento de prueba figuran 5 pasos:

- a) Formular una hipótesis nula, de manera que pueda determinarse exactamente  $\alpha$  (esto equivale a determinar el parámetro de población que interesa y proponer la validez de un valor para él).
- b) Formular una hipótesis alterna, de manera que el rechazo de la hipótesis nula signifique aceptar la hipótesis alterna.

Al formular las dos hipótesis anteriores, se determinan el parámetro y el valor propuesto.

c) Establecer los criterios de prueba; es decir, precisar qué valores del estadístico de prueba delimitan la aceptación o el rechazo de la hipótesis nula. La región de rechazo se llama región crítica. Los otros valores posibles del estadístico de prueba constituyen el intervalo de aceptación, la región donde se decide "no rechazar". La ubicación de la región crítica se determina mediante la forma de la hipótesis alterna. Esta hipótesis puede adoptar tres formas. Cada forma dicta una ubicación específica de las regiones críticas:

- Un signo " $<$ ": la región crítica se localiza a la izquierda del histograma de la distribución normal.
- Un signo " $\neq$ ": región crítica a cada lado del histograma.
- Un signo " $>$ ": región crítica al lado derecho del histograma

Si la hipótesis alterna contiene un signo " $<$ " o " $>$ ", la situación se llama prueba de una cola. Si la hipótesis contiene " $=$ ", se tiene entonces una prueba de dos colas.

d) Se determina el valor estadístico de la prueba.

e) Se toma la decisión de rechazar o no la hipótesis nula probada, y se llega a la conclusión donde se describe verbalmente la interpretación de la decisión adoptada.

Esta decisión se alcanza al comparar el valor del estadístico experimental calculado en el inciso d) con los criterios experimentales establecidos en el paso c). Si el valor del estadístico queda en la región crítica, es preciso rechazar la hipótesis nula, lo cual a su vez significa que se acepta la hipótesis alterna; si el estadístico no queda en la región crítica, la decisión será "no rechazar" la hipótesis nula y concluir que tal hipótesis aparentemente es cierta.

Para el caso particular del presente trabajo de investigación se utilizan pruebas de 2 colas con valor de  $t_{tabulada}$  para 95% C.L. o  $\alpha=0.05$  para concluir sobre las hipótesis establecidas.

## 1.6 COMPARACION DE MEDIAS

En un gran número de casos, una metodología analítica se desarrolla con el objetivo de ser utilizada por una amplia variedad de personas bajo usos normativos o, más frecuentemente, en pruebas estandarizadas respecto a algún componente específico en un material determinado. Adicionalmente,

para reforzar las comparaciones se desarrollan de manera voluntaria métodos estándar de prueba por diversos grupos de trabajo. Sin embargo, cada analista tiene ciertos hábitos y tendencias que ha desarrollado con los años. Esta individualidad se muestra inevitablemente en los resultados de la estandarización de métodos de análisis. Las disparidades pueden provenir de diferencias en los reactivos empleados, en la calibración del instrumento y, de hecho, en todas las etapas involucradas en el análisis. El cálculo de estos errores que surgen de estudios de colaboración intra e interlaboratorios es esencial en áreas tales como normatividad ambiental y control de calidad. La clave para la manipulación de estos datos originados de fuentes múltiples es entender como agrupar los diferentes conjuntos de datos. Esto se denomina comparación de datos. Ejemplo de esto son la desviación estándar combinada (ecuación VI.10) y la media combinada (ecuación VI.11) para dos conjuntos de datos: grupo A y grupo B.

$$s_{\text{combinada}} = \sqrt{[(N_A - 1) s_A^2 + (N_B - 1) s_B^2] / (N_A + N_B - 2)} \quad (\text{VI.10})$$

$$\bar{X}_{\text{combinada}} = (N_A \bar{X}_A + N_B \bar{X}_B) / (N_A + N_B) \quad (\text{VI.11})$$

En este caso los grados de libertad corresponden al denominador de la ec. VI.10.

#### 1.6.1 Inferencia estadística sobre la media de la población.

En el presente trabajo se utilizará la distribución normal “t de Student” para la comparación del valor de la media obtenida experimentalmente con el valor certificado para cada CRM y técnica analítica, con el objetivo de determinar si existe similitud entre los valores. La fórmula para calcular *t* es la siguiente (ec. VI.12):

$$t = \frac{X - \mu}{s / \sqrt{n}} \quad (\text{VI.12})$$

#### 1.6.2 Comparación de la media experimental combinada con un valor cierto o certificado.

Cuando se conoce  $\mu$ , se calcula la *t* de Student mediante la siguiente ecuación:

$$t_{\text{calculada}} = E_m / S_m \quad (\text{VI.13})$$

$$\text{donde } S_m = S_{\text{combinada}} / \sqrt{N_{\text{total}}} \quad (\text{VI.14})$$

En este trabajo se emplea esta prueba para concluir sobre la similitud entre el resultado obtenido experimentalmente mediante ICP-MS y el valor certificado para el CRM Soil-7, utilizando datos de la prueba interlaboratorio proporcionados por el fabricante (IAEA, Austria).

## 1.7 SENSIBILIDAD Y LIMITE DE DETECCION

Los criterios de desempeño analítico son números derivados de mediciones experimentales que ayudan a evaluar un instrumento o técnica analítica. Entre éstas se encuentran la sensibilidad y el límite de detección. La sensibilidad se puede definir como la razón del cambio en la respuesta del instrumento (ej., intensidad) al cambio correspondiente en el estímulo (ej. concentración del analito). La medida preferida de la sensibilidad es la pendiente de la curva analítica, a la concentración de interés. Es decir, cuanto más sensible sea un instrumento o método analítico (mayor pendiente) mayor será su capacidad para medir cambios más pequeños en concentración. La sensibilidad ( $S$ ) está estrechamente relacionada con el límite de detección, el que se define en los siguientes párrafos (United States Environmental Protection Agency, U.S.E.P.A. Method 200.9):

El límite de detección instrumental, LDI, es la concentración equivalente de una señal analítica igual a tres veces la desviación estándar de la señal del blanco de calibración (muestra preparada igual que los estándares de calibración, sin el analito) en la línea analítica seleccionada. Este es el usualmente reportado por los fabricantes de los equipos (es decir, en ausencia de interferencias).

El límite de detección del método, LDM, es la concentración mínima de un analito que se puede identificar, medir y reportar con un 99% de confianza, que es mayor que cero y se determina a partir del análisis de una muestra en una matriz dada la cual contiene al analito (Deville, B. et al., 1993).

La magnitud del límite de detección depende de los siguientes factores:

- a) La identidad del elemento o especie molecular que será determinada.
- b) La identidad de los otros componentes presentes en la muestra.
- c) La calidad de los reactivos requeridos para la preparación de la muestra.
- d) El instrumento o la metodología desarrollada.

### 1.7.1 ETAAS E ICP-MS

Welz, B., 1985; y Rubinson, J.F., et al., 1998; reportan la obtención al 99.7% C.L. ( $3\sigma$ ) del límite de detección a partir de la curva de calibración:

$$c_L = 3\sigma / S \quad (\text{VI.15})$$

donde  $c_L$  es el límite de detección.

EPA, 1991; y Deville, B., et al., 1993; utilizan el siguiente procedimiento para la determinación del límite de detección en muestras reales:

- a) Estimar el LDM para el analito de interés.
- b) Analizar una alícuota de la muestra.
- c) Fortificar el analito de 3 a 5 veces el LDM.
- d) Analizar siete réplicas de la muestra fortificada.
- e) Calcular la desviación estándar de las mediciones.
- f) Calcular el LDM mediante la ecuación VI.16.

$$\text{LDM} = t s \quad (\text{VI.16})$$

donde  $t = 3.14$  (99% C.L., y seis grados de libertad).

En el presente trabajo el LDM en la matriz real se determina con base en el LDI reportado. Experimentalmente, se procede como se indica a continuación:

- a) Obtener la curva de calibración y conocer la linealidad de la misma.
- b) Analizar una alícuota de la muestra
- c) Fortificar el analito con la concentración más cercana al límite inferior de la curva de calibración lineal.
- d) Analizar diez réplicas de la muestra sin y con fortificar, alternadamente
- e) Calcular el LD mediante la ecuación VI.17

$$\text{LD} = (3s C_{std}) / R_{i_{std}} \quad (\text{VI.17})$$

donde  $C_{std}$  es la concentración del estándar utilizada para fortificar la muestra,  $R_i$  se describe en la ecuación VI.18 y  $s$  es la desviación estándar de  $R_i$ .

$$R_i = I_{mta} - I_{bco} \quad (VI.18)$$

donde  $I_{mta}$  es la intensidad de la muestra fortificada e  $I_{bco}$  corresponde a la señal obtenida para la muestra sin fortificar.

Para el caso del LDI, el procedimiento es el mismo, donde ahora  $I_{bco}$  e  $I_{mta}$  corresponden a las señales obtenidas para el blanco de calibración (ácido nítrico 0.2% P/V) y estándar de As, respectivamente.

### 1.7.2 WDXRF

En XRF se utiliza la ecuación VI.19, para la obtención del denominado límite de detección absoluto (Tertian, R., et al., 1982):

$$c_L = (4 / \sqrt{t}) c_S \left[ \sqrt{I_o / (I_s - I_o)} \right] \quad (VI.19)$$

donde  $t$  es el tiempo de conteo,  $c_S$  la concentración del estándar,  $I_o$  e  $I_s$  son las intensidades en cuentas del fondo espectral y de la señal analítica, respectivamente.

Se habla también en XRF del límite de detección práctico,  $3c_L$ , que por la definición se puede considerar como el denominado límite de cuantificación.

En el presente documento se utiliza la ecuación VI.20 para la obtención del LD

$$LD = 3b \sqrt{(at / b)} \quad (VI.20)$$

donde  $t$  es el tiempo de conteo (segundos),  $a$  y  $b$  corresponden al valor de la ordenada al origen y la pendiente de la curva de calibración, respectivamente.

## 1.8 DISCUSION DE RESULTADOS

A partir de los resultados de la tabla VI.2, se realiza el tratamiento estadístico para la evaluación de las metodologías analíticas desarrolladas para la determinación de As en muestras sólidas ambientales, usando ETAAS, ICP-MS y WDXRF.

Tabla VI.2 Concentración experimental promedio de As en CRM ( $\mu\text{g/g}$ ).

CRM	Valor certificado	ETAAS	ICP-MS	WDXRF
GSD-9	8.4	$8.8 \pm 1.0$	$8.0 \pm 1.3$	$11.5 \pm 1.5$
Soil-7	13.4	$12.8 \pm 1.3$	$12.7 \pm 0.0$	$22.2 \pm 1.0$
LKSD-1	40	$40.1 \pm 1.1$	$39.2 \pm 0.8$	$39.5 \pm 1.5$
GSD-11	188	$174.9 \pm 3.4$	$177.9 \pm 0.8$	$192.0 \pm 1.0$

### 1.8.1 Inferencia estadística sobre la media de la población.

Las hipótesis nula y alterna se enuncian como sigue:

$H_0$ :  $X = \mu$  (la media experimental es igual al valor certificado)

$H_a$ :  $X \neq \mu$  (la media experimental es significativamente diferente al valor certificado)

De la tabla de valores críticos de la distribución de Student (Kennedy, J.B., et al., 1982) se toman los siguientes valores para la prueba de hipótesis de 2 colas:

a) Para ETAAS e ICP-MS,  $t(2, 0.025) = 4.30$

b) Para WDXRF,  $t(1, 0.025) = 12.7$

Entonces, se aceptará la hipótesis nula si la  $t_{\text{calculada}}$  se encuentra dentro del intervalo de  $+t_{\text{tabulada}}$  y  $-t_{\text{tabulada}}$ .

La tabla VI.3 muestra los valores de  $t_{\text{calculada}}$  para la prueba de hipótesis establecida.



Tabla VI.3 Valores de  $t_{calculada}$  para la prueba de hipótesis de comparación de medias obtenidas con valor certificado.

CRM	ETAAS	ICP-MS	WDXRF
GSD-9	0.69	- 0.53	2.92
Soil-7	-0.80	- $\alpha$	12.40
LKSD-1	0.16	- 1.70	- 0.47
GSD-11	-6.68	-22.00	5.60

Según la tabla VI.3, para la WDXRF se acepta la hipótesis nula, es decir la técnica demostró ser exacta para los 4 CRM.

En ETAAS e ICP-MS, la concentración de As obtenida experimentalmente difiere del valor certificado para el GSD-11, empleando un nivel de significación,  $\alpha$ , del 0.05, esto equivale a una probabilidad del 5% de rechazar la hipótesis nula cuando ésta es válida, pero si se disminuye el nivel de significación el valor de  $t_{tabulada}$  aumenta y el riesgo de rechazar la hipótesis nula es menor (por ej.,  $t_{(2, 0.01)} = 6.97$ , es decir, ahora el resultado es exacto para ETAAS y no para ICP-MS, para la que se concluye que el valor experimental difiere del valor certificado para GSD-11). Sin embargo, a simple vista, los resultados de la tabla VI.2 muestran que ICP-MS es la técnica que proporciona los resultados más exactos y precisos, pero la alta precisión da lugar a que la media experimental no pueda compararse al valor certificado (es decir, para Soil-7:  $13.4 \neq 12.7$ , y para GSD-11: 188 no se encuentra dentro del intervalo 177.1 - 178.7).

### 1.8.2 Comparación del valor certificado y el experimental obtenido mediante ICP-MS para Soil-7.

La siguiente prueba se aplica solamente al CRM Soil-7 para determinar si la media experimental y el valor certificado son de la misma población (con base en información proporcionada por la IAEA). No se aplica al GSD-11 ya que se carece de los datos de la prueba interlaboratorios llevada a cabo por el IGGE.

Las hipótesis nula y alterna se enuncian como sigue:

$H_0$ :  $X_{combinada} = \mu$  (la media combinada es igual al valor certificado)

$H_1$ :  $X_{combinada} \neq \mu$  (la media combinada es significativamente diferente al valor certificado)

De la tabla de valores críticos de la distribución de Student se toma el valor de  $t_{(13, 0.025)} = 2.16$  para la prueba de hipótesis de 2 colas. Se obtiene el valor de  $t_{calculada} = -0.48$ , por tanto, se concluye que la metodología analítica desarrollada mediante ICP-MS, proporciona resultados exactos.

### 1.8.3 Comparación de los valores experimentales obtenidos mediante ETAAS, ICP-MS y WDXRF para las muestras T-13 y T-14.

Con base en la discusión de resultados del presente trabajo de investigación (sección IV) y mediante la aplicación del sentido común, se observa en la tabla VI.4 que los resultados obtenidos por WDXRF para las muestras: T-1 a T-3, T-6, T-7, T-15 y T-16, pueden ser considerados como datos aberrantes sin necesidad de realizar la prueba de Dixon o prueba-Q, por lo que no se toman en cuenta para el cálculo de la media experimental combinada para cada muestra. Únicamente se aplicará la prueba a los datos de las muestras T-13 y T-14 para determinar si los resultados son de la misma población.

Tabla VI.4 Concentración de As ( $\mu\text{g/g}$ ) encontrado en cada zona de muestreo.

Zona de muestreo (Clave)	ETAAS	ICP-MS	WDXRF
Lodos de digestión aerobia (T-1 a T-3)	$9.3 \pm 0.5$	$7.7 \pm 0.2$	$25.6 \pm 0.4$
Suelo agrícola de Zacatecas (T-4 a T-5)	$29.6 \pm 1.8$	$26.3 \pm 1.4$	$27.7 \pm 2.7$
Suelo, área planta de beneficio (T-6 a T-7)	$104.0 \pm 7.0$	$97.5 \pm 3.4$	$197.3 \pm 7.3$
Suelo agrícola de Tamaulipas (T-8 a T-12)	$9.0 \pm 0.7$	$11.8 \pm 0.3$	$6.7 \pm 1.2$
Sedimento lagunar, área planta de beneficio (T-13 a T-14)	$229.3 \pm 17.4$	$175.9 \pm 3.2$	$258.5 \pm 9.5$
Sedimento lagunar, área de aguas negras (T-15 a T-16)	$56.5 \pm 1.5$	$55.5 \pm 0.3$	$124.9 \pm 1.1$
Sedimento lagunar, zona de playa (T-17 a T-18)	$25.9 \pm 2.1$	$30.0 \pm 1.0$	$34.3 \pm 3.8$
Sedimento lagunar, noreste de la laguna (T-19 a T-20)	$34.8 \pm 3.3$	$35.1 \pm 1.9$	$37.0 \pm 1.0$

Se toma  $Q_{(3, 0.05)} = 0.970$  (Wernimont, G. T., et al., 1985), éste se compara con el valor calculado:  $Q = 0.354$ , concluyendo que las tres medias experimentales obtenidas pertenecen a la misma población, calculando la media experimental combinada empleando los tres valores.

Finalmente, la selección de los resultados obtenidos mediante la aplicación de las metodologías analíticas desarrolladas empleando ETAAS, ICP-MS y WDXRF para la determinación de As en

muestras sólidas ambientales (tabla VI.4) permiten obtener la media experimental combinada para cada muestra (tabla VI.5).

Tabla VI.5 Concentración promedio de As ( $\mu\text{g/g}$ ) encontrado en cada zona de muestreo.

<i>Zona de muestreo (Clave)</i>	$\bar{X}^1$	$S^2$
Lodos de digestión aerobia (T-1 a T-3)	8.5	0.4
Suelo agrícola de Zacatecas (T-4 a T-5)	27.9	1.9
Suelo, área planta de beneficio (T-6 a T-7)	100.8	5.5
Suelo agrícola de Tamaulipas (T-8 a T-12)	9.2	0.6
Sedimento lagunar, área planta de beneficio (T-13 a T-14)	216.6	12
Sedimento lagunar, área de aguas negras (T-15 a T-16)	56.0	1.1
Sedimento lagunar, zona de playa (T-17 a T-18)	30.1	2.2
Sedimento lagunar, noreste de la laguna (T-19 a T-20)	35.6	2.4

- 1.- Media experimental combinada.
- 2.- Desviación estándar combinada.

## 2. EVALUACION AMBIENTAL DE LOS RESULTADOS ANALITICOS

Elementos tales como Cu, Mn, Fe, Zn, Co, Cr, Se, I, B y Mo son denominados “micronutrientes” o “elementos traza esenciales” debido a que los organismos vivos requieren pequeñas pero críticas concentraciones para un desarrollo normal de crecimiento. La deficiencia de éstos origina enfermedades. Los cuatro primeros elementos mencionados anteriormente, son esenciales para los animales y plantas, Co, Cr, I y Se son esenciales para los animales y los dos últimos para las plantas. Sin embargo, un exceso en la concentración requerida ocasionará toxicidad. La mayoría de los micronutrientes son constituyentes de enzimas y otras proteínas importantes involucradas en las rutas metabólicas fundamentales. Por tanto, una deficiencia en la aportación del micronutriente ocasionará enfermedades debido a una disfunción metabólica. Existen también elementos sin función bioquímica esencial llamados “elementos no-esenciales”, denominados incorrectamente “tóxicos”, entre estos se encuentran As, Cd, Hg, Pb, Pu, Sb, Tl y U. La toxicidad se presenta cuando el nivel de concentración en el organismo excede el nivel de tolerancia, pero no provocan desórdenes en el organismo cuando se encuentran a baja concentración. A nivel bioquímico, los efectos tóxicos debido a un exceso en concentración de estos metales incluyen: competencia con los metabolitos esenciales por los sitios activos, reemplazo de iones esenciales, reacciones con grupos S-H, daño a las membranas celulares y reacciones con los grupos fosfato de ADP y ATP (difosfato y trifosfato de adenosina, este último es el principal almacén de energía del organismo). Por ejemplo, la tabla VI.6 muestra algunos efectos bioquímicos de metales pesados en plantas.

Tabla VI.6 Efectos bioquímicos de concentraciones excesivas de metales pesados en plantas (Alloway, B.J., et al., 1993)

<i>Elemento</i>	<i>Proceso bioquímico alterado</i>
Ag, Au, Cd, Cu, Hg, Pb, F, I, U	Cambios en la permeabilidad de las membranas celulares
Hg	Inhibición de síntesis de proteínas
Tl, Pb, Cd	Inhibición enzimática
Cd, Pb	Respiración
Cd, Pb, Hg, Tl, Zn	Fotosíntesis
Cd, Pb, Hg, Tl, As	Transpiración

Al estudiar la composición química del suelo hay que distinguir tres formas de elementos nutricionales:

- a) No asimilable. El elemento se encuentra combinado formando parte de un compuesto que no es accesible a la absorción de la planta hasta que el compuesto no se “descomponga”. El término descomposición se aplica a los compuestos inorgánicos, como los silicatos minerales, y a los orgánicos como las proteínas.
- b) Intercambiable (parcialmente asimilable). El elemento existe como catión o anión adsorbido en la superficie de los compuestos orgánicos o de las arcillas. Los iones intercambiables son asimilables por las plantas. Los aniones (nitratos, sulfatos y fosfatos), entre ciertos límites se encuentran en forma intercambiable. Afortunadamente, la poca capacidad de intercambio aniónico del suelo, se compensa por la tendencia de los aniones a formar parte de los compuestos orgánicos del suelo.
- c) En forma de disolución (fácilmente asimilable). El agua del suelo tiende a disolver parte de todos los compuestos con los que entra en contacto, de este modo los aniones y cationes se mueven libremente en el seno de la solución (solución del suelo), mientras que los que se encuentran en la superficie de las arcillas (fracción del suelo con el menor tamaño de partícula, considerada la fracción mineral con mayor capacidad de absorción frente a cationes y aniones) y de los compuestos orgánicos oscilan en menor grado y además limitado a la superficie en la que se encuentran. Estos son fácilmente lixiviados (infiltración vertical).

Observando los resultados de la tabla IV.18 y IV. 19 y comparando con los datos reportados en la literatura (tabla VI.7) para diferentes matrices de origen ambiental, se puede decir que si los lodos residuales de muestra debido a su alto contenido de materia orgánica (fuente de nitrógeno, característica distintiva del suelo del material geológico) y nutrientes (ej., alto contenido de fosfato) se desean utilizar como fertilizantes en campos agrícolas (no se indicó el destino final de los lodos cuando se realizó el muestreo) ésto llevará riesgos debido a la alta concentración de metales pesados encontrada en el análisis preliminar por WDXRF. Por ej., una concentración de 300  $\mu\text{g/g}$  de Zn se considera tóxica para las plantas y Renner, R. 2000, reporta que altas concentraciones de Zn afectan dos especies de *Rhizobium*, un microorganismo del suelo importante en el cultivo de chícharos y frijoles. Actualmente, los LMP para metales pesados en lodos difieren de un país a otro, un ejemplo de esto se muestra también en la tabla IV.24: Suecia y Dinamarca son de las naciones con mayores restricciones sobre los LMP, mientras que Estados Unidos, EUA, es la nación con menores restricciones. Considerando nuevamente el Zn, se tiene un LMP de 100  $\mu\text{g/g}$  en los países europeos, mientras que en EUA el valor es de 1400  $\mu\text{g/g}$ . A pesar de lo anterior Europa trata de bajar aún más los LMP para igualar los niveles de concentración de los lodos residuales a los niveles encontrados normalmente en el suelo. Mientras que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, USEPA, se encuentra trabajando sobre nueva normatividad para LMP de

metales pesados en lodos residuales con fines de aplicación a campos agrícolas (Renner, R., 2000). El proceso de normatividad involucra estimación de riesgos a la salud humana, animales y plantas en función de la concentración del metal pesado. Dos fenómenos importantes que limitan los efectos de los metales pesados en el suelo deben considerarse:

a) el suelo y los lodos inmovilizan los metales evitando que las plantas los asimilen. L. A. Force, M.J., et al., 2000, señalan que el As se puede enlazar a fases sólidas presentes en suelos y sedimentos, tales como calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), sulfuros y caolinita [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ] e hidróxidos de Al, Fe y Mn. Por tanto, los suelos con estas características tienden a retener el As disponible.

b) la disminución de la concentración del metal debido al movimiento dentro de la cadena alimenticia (fig. I.2). La información siguiente también es fundamental para la estimación de riesgos: profundidad del suelo, acidez y prácticas agrícolas.

En general, se encontraron niveles mayores a los LMP para uso de suelo agrícola, jardines y áreas de juego para los siguientes metales pesados: As, Ba, Cu, Ni, Pb y Zn en las muestras de: lodos de la planta de tratamiento de aguas residuales (T-1 a T-3), suelo agrícola (T-4 y T-5) y sedimentos (T-6, T-7, T-13 a T-16) muestreados en la laguna de Zacatecas cerca de la planta de beneficio de minerales y de la zona de entrada del drenaje municipal, como ya se mencionó anteriormente en la sección IV.1.2. Es importante hacer notar que el suelo de Zacatecas es una fuente natural de Zn.

Actualmente, el agua de la presa sólo se utiliza para regar áreas agrícolas que pertenecen al ejido de "La Zacatecana" (cultivos de avena y maíz). Bastante cerca de la presa se encuentra una planta de beneficio de minerales (Au, Ag y Hg). Por tanto, los altos niveles de concentración de metales encontrados en las zonas de muestreo seleccionadas afectarán el entorno ecológico. El diagnóstico ambiental realizado por Florensa B., A., et al., 1998, remarca la importancia y el valor ecológico de la laguna debido a la región geográfica en que se ubica. El paisaje semiárido hace que sea una de las pocas masas de agua en la que se establecen especies nidificadoras y especialmente aves migratorias que utilizan la laguna como zona de descanso de su viaje. Además no hay que olvidar la funcionalidad de la laguna (ya mencionadas en distintas ocasiones) como sistema receptor del vertido de aguas negras de los núcleos urbanos de la ciudad de Zacatecas hasta 1992, almacén de residuos de actividades económicas, deposición de jales mineros, y una de las funciones más importantes: el uso del agua para la agricultura desde hace dos años. Los resultados del presente trabajo de investigación permiten apoyar la siguiente información obtenida a partir del diagnóstico ambiental (Florensa B., A., et al., 1998):

- a) Se encontraron peces muertos cerca de la cortina de la presa en noviembre de 1997.
- b) Existencia de mojarra tilapia (*Oreochromis aureus*) y carpa de Israel (*Cyprinus carpio specularis*) considerados indicadores de baja calidad ambiental.
- c) Presencia de *Poligomum persicaria* (herbácea) y zanates (aves, *Quiscalus mexicanus*) que se encuentran en cursos de agua muy alterados por la actividad antrópica (contaminación).
- d) Aparición de material aluvial en el vaso de la laguna lo que hace pensar en un posible proceso de lixiviación de metales pesados contenidos en los jales mineros depositados en el vaso.
- e) Presencia imperceptible de vegetación limnófila (utilizan el CO<sub>2</sub> disuelto en el agua, ej. algas) y anfítica (adaptación a la absorción de CO<sub>2</sub> atmosférico y CO<sub>2</sub> disuelto en el agua, es decir vegetación flotante), lo que indica alteración del suelo y baja calidad ambiental.
- f) Presencia de una pequeña capa de cristales de sal en la zona más próxima a la laguna lo que impide el desarrollo de cultivos agrícolas. Los cristales indican alto contenido de sales y éstos aparecen durante la evaporación del agua en la época de sequía.

Tabla VI.7 Niveles reportados en la literatura para elementos mayoritarios, minoritarios y traza en matrices ambientales<sup>1</sup>.

Elemento	Niveles en lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales <sup>2</sup>	LMP en lodos	Suelo típico de pradera (húmedo) <sup>3</sup>	Niveles en diferentes horizontes (zona húmeda) <sup>3</sup>			Niveles fitotóxicos en el suelo <sup>3</sup>	LMP para uso de suelo <sup>3</sup>						
				Horizonte A (superficie)	Horizonte B (intermedio, permeable)	Horizonte C (stracción lenta)		Agrícola	Residencial	Industrial	Jardines	Áreas de juego		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			12	15.0	20.0	8.0								
CaO	7 - 21		1	3.0	0.8	0.6								
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.86 - 8.87		5	6.0	8.0	3.0								
K <sub>2</sub> O	0.24 - 0.36		2	2.0	2.0	2.0								
MgO			1	2.0	1.0	0.5								
MnO	0.01 - 0.5													
NaO				1.5	1.3	1.0								
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.6 - 5.8													
SiO <sub>2</sub>			76	66.0	62.0	80.0								
TiO <sub>2</sub>	0.03 - 0.75													
Ba	150 - 4000							750	500	2000				
Co	2 - 260							40	50	300				
Cr		400 <sup>3</sup>										600	1000	
		30 - 1500 <sup>4</sup>												
	20 - 40615													
Cu		100 <sup>3</sup>					130	150	100	500				
		40 - 750 <sup>4</sup>												
	52 - 11700													
Ni		50 <sup>3</sup>					70	150	100	500				
		15 - 210 <sup>4</sup>												
	11 - 3500													
Pb		300 <sup>3</sup>						375	500	1000	500	2000		
		40 - 530 <sup>4</sup>												
	15 - 26000													
Sr	80 - 2000													
Y	15 - 1 000													
Zn		300 <sup>3</sup>					300	600	500	1500				
		100 - 1400 <sup>4</sup>												
	72 - 49000													
Zr	30 - 3000													

<sup>1</sup> Los óxidos se reportan como % P/P y las especies elementales en µg/g.

<sup>2</sup> Lyonnaise des Eaux Dumez. J., 1991 y Straub, C.P., 1989 (para varios países).

<sup>3</sup> Alloway, B.J., et al., 1993

<sup>4</sup> Renner, R., 2000 (para varios países).

<sup>5</sup> Thompson, L.M., 1965.



# VII APENDICES

**APENDICE VII.1** Tabla de valores para los CRM utilizados en la calibración para el análisis de pastillas mediante

**WDXRF.**

Note: Each sample is identified by a sample number in the first column (see Appendix III) and by a Ref. (see Appendix IV); data underlined are recommended values, other values are proposed except those preceded by a "C" which are information values.

%	Ref	S.name	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fer <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O+	H <sub>2</sub> O-	CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T	Remarks
051	70ROU1	GR	<u>65.99</u>	<u>14.75</u>	<u>1.65</u>	<u>2.16</u>	<u>0.06</u>	<u>2.40</u>	<u>2.30</u>	<u>3.80</u>	<u>4.50</u>	<u>0.65</u>	<u>0.28</u>	<u>0.20</u>	<u>0.10</u>	<u>0.26</u>	<u>4.05</u>	depleted
052	88GOV1	GA	<u>69.90</u>	<u>14.30</u>	<u>1.36</u>	<u>1.32</u>	<u>0.09</u>	<u>0.95</u>	<u>2.45</u>	<u>3.55</u>	<u>4.03</u>	<u>0.38</u>	<u>0.12</u>	<u>0.82</u>	<u>0.09</u>	<u>0.11</u>	<u>2.83</u>	
053	88GOV1	GH	<u>75.80</u>	<u>12.50</u>	<u>0.41</u>	<u>0.84</u>	<u>0.05</u>	<u>0.03</u>	<u>0.69</u>	<u>3.85</u>	<u>4.26</u>	<u>0.08</u>	<u>0.01</u>	<u>0.46</u>	<u>0.14</u>	<u>0.30</u>	<u>1.34</u>	
054	88GOV1	BR	<u>38.20</u>	<u>10.20</u>	<u>5.58</u>	<u>6.57</u>	<u>0.20</u>	<u>13.28</u>	<u>13.80</u>	<u>3.05</u>	<u>1.40</u>	<u>2.60</u>	<u>1.04</u>	<u>2.30</u>	<u>0.50</u>	<u>0.86</u>	<u>12.88</u>	
055	88GOV1	Mica-Fc	<u>34.40</u>	<u>19.50</u>	<u>4.64</u>	<u>18.91</u>	<u>0.35</u>	<u>4.55</u>	<u>0.43</u>	<u>0.30</u>	<u>8.75</u>	<u>2.50</u>	<u>0.45</u>	<u>2.91</u>	<u>0.43</u>	<u>0.19</u>	<u>25.65</u>	
056	88GOV1	Mica-Mg	<u>38.30</u>	<u>15.20</u>	<u>1.98</u>	<u>6.73</u>	<u>0.26</u>	<u>20.40</u>	<u>0.08</u>	<u>0.12</u>	<u>10.00</u>	<u>1.63</u>	<u>0.01</u>	<u>2.09</u>	<u>0.31</u>	<u>0.15</u>	<u>9.46</u>	
057	89GOV1	DR-N ✓	<u>52.85</u>	<u>17.52</u>	<u>3.70</u>	<u>5.40</u>	<u>0.22</u>	<u>4.40</u>	<u>2.05</u>	<u>2.99</u>	<u>1.70</u>	<u>1.09</u>	<u>0.25</u>	<u>2.22</u>	<u>0.25</u>	<u>0.10</u>	<u>9.70</u>	
058	89GOV1	UB-N ✓	<u>39.43</u>	<u>2.90</u>	<u>5.36</u>	<u>2.68</u>	<u>0.12</u>	<u>35.21</u>	<u>1.20</u>	<u>0.10</u>	<u>0.02</u>	<u>0.11</u>	<u>0.04</u>	<u>10.84</u>	<u>1.26</u>	<u>0.39</u>	<u>8.34</u>	
059	89GOV1	BX-N ✓	<u>7.40</u>	<u>54.21</u>	<u>22.88</u>	<u>0.25</u>	<u>0.05</u>	<u>0.11</u>	<u>0.17</u>	<u>0.04</u>	<u>0.05</u>	<u>2.37</u>	<u>0.13</u>	<u>11.48</u>	<u>0.44</u>	<u>0.44</u>	<u>23.12</u>	
060	89GOV1	DT-N	<u>36.45</u>	<u>59.20</u>	<u>0.55</u>	<u>0.10</u>	<u>0.008</u>	<u>0.04</u>	<u>0.04</u>	<u>0.04</u>	<u>0.12</u>	<u>1.40</u>	<u>0.09</u>	<u>0.90</u>	<u>0.15</u>	<u>0.62</u>	<u>0.66</u>	CO <sub>2</sub> org.

μg/g	S.name	Ag	As	Au	B	Ba	Bc	Bi	Br	C	Cd	Ce	Cl	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er
051	GR				6	1050	5.5							10	110		345		
052	GA		17		26	840	3.6			0.13	26	250	5	12	6	16	3.3	1.9	
053	GH		0.4			20	3.5			0.1	60	100	0.3	3	2.5	2	12	8	
054	BR		2		8	1050	1.5			0.15	151	350	52	380	0.8	22	6.4	2.5	
055	Mica-Fc		3			150	4.5	1.9			420	500	23	90	180	5	11	3.8	
056	Mica-Mg					4000				0.1	0.35	800	24	100	55	4	0.02	0.006	
057	DR-N		3		14	283	1.8	0.5		0.9	46	400	33	40	6.3	50	4.6	2.5	
058	UB-N		10		140	27	0.2	0.1			0.8	800	100	2300	10	28	0.38	0.28	
059	BX-N		115			30	5.5	1.7			520	30	280	0.4	18	18.5	11		
060	DT-N		0.2			130	0.3	0.06			0.1	134	30	15	260	0.12	2	2.4	0.75

μg/g	S.name	Eu	F	Ga	Gd	Ce	Hf	Hg	Ho	I	In	Ir	La	Li	Lu	Mo	N	Nb	Nd
051	GR			20									75	55		18			
052	GA	1.08	50	16	3.8	1.7	4		0.2		0.03		40	90	0.3	0.5		12	27
053	GH	0.12	3500	21	9.5	2	6.6		2.9		0.04		25	45	1.1	2		85	29
054	BR	2.7	1000	19	9.5	1.2	5.6		1.1		0.08		82	13	0.25	2.4		28	65
055	Mica-Fc	0.7	1.60%	21	2.1	3.2	26		1.6		0.6		200	1200	0.5	1.2		270	180
056	Mica-Mg	0.8	2.85%	25	0.015	0.55	0.29		0.002		0.01		0.32	110	0.003	0.25		116	0.08
057	DR-N	1.45	50	22	4.7	1.9	3.5		1		0.08		215	40	0.4	0.9		7	23.5
058	UB-N	0.08	95	3	0.3	0.85	0.1		0.09		0.015		0.35	27	0.045	0.55		0.05	0.6
059	BX-N	4.4	900	67	20	1.1	15.2		4.1		0.3		355	39	1.8	8.3		52	163
060	DT-N	1.45	40	30	5.5	4.9	10		0.33		0.01		90	26	0.14	0.5		34	52

μg/g	S.name	Ni	Os	Pb	Pd	Pr	Pt	Rb	Re	Rh	Ru	S	Sb	Se	Sm	Sn	Sr	Ta
051	GR	55		32				125							7		10	550
052	GA	7		30		8.3		125				80	0.2	2	5	2.7	310	1.3
053	GH	3		45		7.8		390				70		0.8	9	10	10	4.8
054	BR	260		5		17		47				390	0.2	25	12.2	2	1320	6.2
055	Mica-Fc	35		13		49		2200				20		14.8	33	20	5	35
056	Mica-Mg	110		9		0.025		1300				125		1.2	0.025	5	27	4.4
057	DR-N	15		55		5.7		23				350	0.4	28	5.4	2	400	0.6
058	UB-N	2000		13		0.12		4				200	0.3	13	0.2		9	0.02
059	BX-N	180		135		54		3.6				8	80	22	13.4	110	4.6	
060	DT-N	14		25		15.5		6					0.25	2.1	8.4	2.2	30	2.7

μg/g	Tb	Tc	Th	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	LOI %	sample description
051							65		19	2	60	180	0.7	70ROU1 CRPG GRANITE GR
052	0.6		17	0.008	0.3	5	38	1.5	21	2	80	150	1	88GOV1 CRPG GRANITE GA
053	1.9		87	1.8	1.3	18	5	1.6	75	8	55	150	0.7	88GOV1 CRPG GRANITE GH
054	1.25		11	0.05	0.3	2.5	235	1.3	30	1.8	160	260	3	88GOV1 CRPG BASALT BR
055	2.7		150	16	0.48	80	135	15	48	3.5	1300	800	2	88GOV1 CRPG BIOTITE Mica-Fc
056	0.002		0.1	0.35	0.002	0.15	90	0.6	0.04	0.015	290	16	1.75	88GOV1 CRPG PHLOGOPITE Mica-Mg
057	0.77		5	0.7	0.39	1.5	220	130	26	2.5	145	125	2.26	89GOV1 ANRT DIORITE DR-N
058	0.06		0.07	0.06	0.045	0.07	75	20	2.5	0.28	85	4	12.06	89GOV1 ANRT SERPENTINE UB-N
059	3		50		1.7	8.8	350	9	114	11.6	80	550	12.17	89GOV1 ANRT BAUXITE BX-N
060	0.6		12		0.1	2.3	150	120	6.6	0.7	28	370	1.43	89GOV1 ANRT DISTHENE DT-N

APENDICE VII.1 (continuación)

E. Elemento	Es. 2						Es. 3						Es. 4						Es. 15											
	SLAYSTONE			SHALE WITH ORDOVICIAN			LIMESTONE			DOLOSTONE			SANDSTONE			LIMESTONE			METABOLITE											
	CAMBRIAN			ORDOVICIAN			ORDOVICIAN			SLURAN			DEVONIAN			SLURAN			ORDOVICIAN											
	Nr.	Average	SDDev	Nr.	Average	SDDev	Nr.	Average	SDDev	Nr.	Average	SDDev	Nr.	Average	SDDev	Nr.	Average	SDDev	Nr.	Average	SDDev	Nr.	Average	SDDev	Nr.	Average	SDDev			
Sc2	6	11.41	0.33	8	12.89	0.29	10	10.7	0.11	11	0.74	0.16	10	1.80	0.18	8	2.10	0.11	6	18.03	0.11	6	18.03	0.11	6	18.03	0.11			
A 202	6	0.97	0.05	12	0.76	0.04	10	0.74	0.008	10	0.04	0.008	10	0.23	0.02	8	0.11	0.01	6	0.20	0.02	6	0.20	0.02	6	0.20	0.02			
Fe202	10	7.00	0.21	8	4.26	0.28	11	0.52	0.06	10	0.38	0.05	12	1.58	0.14	5	0.65	0.02	6	0.95	0.07	6	0.95	0.07	6	0.95	0.07			
Fe203	3	4.35	0.25	1	0.85	0	2	0.08	0.01	2	0.15	0.01	4	0.07	0.15	1	0.28	0	1	0.43	0	1	0.43	0	1	0.43	0			
Fe2	4	0.80	0.05	1	0.02	0	3	0.44	0.14	2	0.28	0.02	4	1.34	0.09	1	0.18	0	1	0.27	0	1	0.27	0	1	0.27	0			
Ca2	11	0.84	0.06	8	0.22	0.02	8	50.86	0.60	10	29.35	0.50	11	0.05	0.03	7	45.45	0.78	7	0.10	0.06	7	0.10	0.06	7	0.10	0.06			
Mg2	6	2.57	0.07	8	1.10	0.06	9	0.75	0.06	8	20.47	0.12	7	0.02	0.02	8	1.87	0.08	6	0.76	0.04	6	0.76	0.04	6	0.76	0.04			
P205	10	0.31	0.04	11	0.13	0.04	8	0.43	0.03	8	0.07	0.003	6	0.024	0.008	6	0.020	0.006	5	0.078	0.004	5	0.078	0.004	5	0.078	0.004			
K2o	10	5.84	0.17	8	7.83	0.16	10	0.52	0.08	11	0.26	0.06	11	1.01	0.06	8	0.65	0.04	5	14.96	0.25	5	14.96	0.25	5	14.96	0.25			
Na2o	6	0.14	0.04	8	0.13	0.07	9	0.28	0.05	7	0.07	0.08	9	0.07	0.04	5	0.09	0.05	4	0.25	0.04	4	0.25	0.04	4	0.25	0.04			
LO-900-11	6	5.15	0.36	7	19.48	0.75	5	40.54	0.16	5	45.49	0.26	9	0.05	0.11	5	38.03	0.10	3	1.34	0.11	3	1.34	0.11	3	1.34	0.11	3	1.34	0.11
Co2	3	0.90	0.38	2	0.10	0.14	3	40.84	0.33	3	44.80	0.08	2	0.10	0.14	1	0.36	0.14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
H2o	3	1.87	0.56	2	0.79	0.50	2	0.05	0.00	2	0.08	0.04	3	0.05	0.08	2	0.20	0.12	2	0.45	0.12	2	0.45	0.12	2	0.45	0.12	2	0.45	0.12
Cl	3	0.047	0.006	2	0.015	0.007	2	0.030	0.022	2	0.053	0.003	2	0.005	0.004	2	0.022	0.019	1	0.042	0	1	0.042	0	1	0.042	0	1	0.042	0
So3	3	0.25	0.07	1	0.04	0	2	0.15	0.07	2	0.29	0.02	3	0.10	0.10	2	0.45	0.06	1	0.12	0	1	0.12	0	1	0.12	0	1	0.12	0
S	5	0.13	0.02	1	2.25	0.12	5	0.12	0.04	4	0.11	0.01	3	0.05	0.07	4	0.22	0.09	3	0.06	0.07	3	0.06	0.07	3	0.06	0.07	3	0.06	0.07
...	1	0.24	0	1	11.57	0	1	11.50	0	1	12.50	0	1	0.07	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Ins Res	1	89.02	0	1	16.67	0	1	7.84	0	1	4.04	0	1	97.00	0	1	1.25	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
SUM	...	96.35	...	...	100.96	...	...	89.74	...	...	90.84	...	...	96.94	...	...	90.58	...	...	...	96.65	...	...	...	...	...	...	...	...	

*APENDICE VII.1 (continuación)*

Note: Each sample is identified by a sample number in the first column (see Appendix III) and by a Ref. (see Appendix IV). Data underlined> are recommended values, other values are proposed except those preceded by a "C" which are information values.

Ref	S name	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CuO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O-	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T	Remarks
171	89XIE1	GSD-9	61.59	10.58	3.17	1.52	0.08	2.39	5.35	1.44	1.99	0.92	0.15	2.93	drybasis	4.19	4.86
172	89XIE1	GSD-10	88.89	2.84	3.59	0.24	0.13	0.12	0.70	0.04	0.125	0.21	0.262	2.1	drybasis	0.44	1.86
173	89XIE1	GSD-11	76.25	10.37	4.01	0.34	0.32	0.62	0.47	0.46	1.28	0.35	0.059	2.66	drybasis	0.09	4.39
174	89XIE1	GSD-12	77.29	9.30	3.56	1.19	0.18	0.47	1.16	0.44	2.91	0.25	0.055	2.1	drybasis	0.18	4.88
175	89XIE1	GSR-1	72.83	13.40	1.00	1.03	0.06	0.43	1.55	3.13	5.01	0.29	0.093	0.61	drybasis	0.15	2.14
176	89XIE1	GSR-2	60.62	16.17	2.20	2.43	0.08	1.72	5.20	3.86	1.89	0.52	0.24	1.54	drybasis	3.46	4.90
177	89XIE1	GSR-3	44.54	13.83	4.96	7.60	0.17	7.77	8.81	3.38	2.32	2.36	0.95	2.88	drybasis	0.17	13.40
178	89XIE1	GSR-4	90.36	3.52	2.53	0.62	0.02	0.082	0.3	0.061	0.65	0.26	0.22	0.99	drybasis	0.18	1.22
179	89XIE1	GSR-5	59.23	18.82	6.07	1.38	0.02	2.01	0.60	0.35	4.16	0.66	0.16	5.6	drybasis	0.077	7.60
180	89XIE1	GSR-6	15.60	5.03	0.69	1.64	0.06	5.19	15.62	0.081	0.78	0.33	0.052	2.2	drybasis	32.44	2.52

µg/g	S name	Ag	As	Au	B	Ba	Bc	Bi	Br	C	Cd	Ce	Cl	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er
171	GSD-9	0.042	8.4	0.0013	53	430	1.8	0.42	1.5		0.26	78	50	14.4	8.5	5.1	32.1	5.1	2.8
172	GSD-10	0.27	25		26	42	0.9	0.38	2.4		1.12	38	53	15.3	136	2.3	22.6	2.2	1.3
173	GSD-11	3.2	188	0.0036	68	260	26	50	2.3		2.3	58	290	8.5	40	17.4	78.6	7.2	4.6
174	GSD-12	1.15	115	0.0056	23	206	8.2	10.9	1.7		4	61	163	8.8	35	7.9	1230	4.8	3.1
175	GSR-1	0.033	2.1	0.00055	24	34.3	12.4	0.53			0.032	108	127	3.4	5	38.4	3.2	10.2	6.5
176	GSR-2	0.071	2.1	0.00095	4.7	1020	1.1	0.081			0.061	40	42	13.2	32.4	2.3	55.4	1.8	0.85
177	GSR-3	0.04	0.79	0.00066	3.5	526	2.5	0.045			0.067	105	114	46.5	134	1.2	48.6	3.6	2
178	GSR-4	0.062	9.1	0.0018	34	143	0.97	0.18			0.06	48	42	6.4	20	1.8	19	4.1	2
179	GSR-5	0.047	1.4	0.001	154	450	3.0	0.23			0.033	102	40	21	99	14	42	5.1	2.7
180	GSR-6	0.043	4.2	0.00094	16	120	0.8	0.16			0.069	25.4	80	9.0	32	2.2	23.4	1.6	1.1

S name	Eu	F	Ga	Gd	Gc	Hf	Hg	Hu	I	In	Ir	La	Li	Lu	Mo	N	Nb	Nd
171 GSD-9	1.33	494	14.0	5.5	1.28	9.7	0.081	0.96	0.61	0.056		40	30	0.45	0.64		17.7	34
172 GSD-10	0.47	149	6.4	2.25	0.40	1.8	0.28	0.45	1.6	0.067		13.0	13.0	0.19	1.2		6.8	11.8
173 GSD-11	0.60	1650	18.5	5.9	1.81	5.4	0.072	1.4	2.0	1.86		30	70.6	0.78	5.9		25	27
174 GSD-12	0.61	1250	14.1	4.4	1.87	8.3	0.036	0.94	1.8	0.96		32.7	39	0.58	8.4		15.4	25.6
175 GSR-1	0.85	2350	19	9.3	2	6.3	0.0043	2.05		0.02		54	131	1.15	3.5		40	47
176 GSR-2	1.02	280	18.1	2.7	0.93	2.9	0.012	0.34		0.033		21.8	18.3	0.12	0.54		6.8	19
177 GSR-3	1.2	700	24.8	8.5	0.98	6.5	0.0064	0.88		0.063		56	9.5	0.19	2.6		68	54
178 GSR-4	1.02	183	3.3	4.5	1.16	6.6	0.0084	0.75		0.026		21	11.1	0.30	0.26		5.9	21
179 GSR-5	1.7	1290	25.6	6.7	3.1	2.9	0.0097	0.93		0.082		62	44	0.41	0.35		14.3	48
180 GSR-6	0.51	406	7.1	1.9	0.67	1.8	0.016	0.33		0.042		14.6	20.4	0.14	0.38		6.6	12.0

µg/g	S name	Ni	Os	Pb	Pd	Pr	Rb	Rc	Rh	Ru	S	Sb	Sc	Se	Sm	Sn	Sr	Ta
171	GSD-9	12.3		23		9.2		80			150	0.81	11.1	0.16	6.3	2.6	166	1.3
172	GSD-10	30.2		27		3.2		2.2			90	6.3	4.1	0.28	2.4	1.4	25.3	0.52
173	GSD-11	14.4		636		7.4		408			170	14.9	7.4	0.20	6.2	170	29	3.7
174	GSD-12	12.8		285		6.9		270			940	24.3	5.1	0.25	5.0	54	24.4	3.2
175	GSR-1	2.3		31		12.7		466			380	0.21	6.1	0.059	9.7	12.5	106	7.2
176	GSR-2	17		11.3		4.9		37.6			190	0.12	9.5	0.063	3.4	0.29	790	0.46
177	GSR-3	140		7.2		13.2		37.0			100	0.083	15.2	0.086	10.2	2	1100	4.3
178	GSR-4	16.6		7.6		5.4		29			860	0.60	4.2	0.098	4.7	1.1	58	0.42
179	GSR-5	36.8		8.7		13.6		205			60	0.17	18.5	0.084	8.4	2.0	90	1.0
180	GSR-6	17.8		18.3		3.4		32			370	0.43	6.0	0.099	2.4	0.28	913	0.46

µg/g	Tb	Tc	Th	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	LOI	sample description			
171	0.87	0.04	12.4	0.49	0.44	2.6	97	1.76	26.6	2.8	78	370	7.21	89XIE1	IGGE	SEDIMENT	GSD-9
172	0.42	0.09	5.0	0.21	0.20	2.1	107	1.61	13.8	1.2	46	70	2.88	89XIE1	IGGE	SEDIMENT	GSD-10
173	1.13	0.38	23.3	2.9	0.74	9.1	46.8	126	42.7	5.1	373	153	3.02	89XIE1	IGGE	SEDIMENT	GSD-11
174	0.82	0.29	21.4	1.8	0.51	7.8	46.6	37.4	29.3	3.7	498	234	2.62	89XIE1	IGGE	SEDIMENT	GSD-12
175	1.65	0.021	54	1.93	1.06	18.8	24	8.4	62	7.4	28	167	0.69	89XIE1	IGGE	GRANITE	GSR-1
176	0.41	0.017	2.6	0.16	0.15	0.9	95.5	0.47	9.3	0.89	21	92	4.44	89XIE1	IGGE	ANDESITE	GSR-2
	1.2	0.022	6	0.12	0.28	1.4	167	0.44	22	1.5	150	277	2.24	89XIE1	IGGE	BASALT	GSR-3
	0.79	0.038	7.0	0.36	0.32	2.1	33	1.16	21.5	1.92	20	214	1.10	89XIE1	IGGE	SANDSTONE	GSR-4
179	1.02	0.022	12.8	0.71	0.43	1.5	87	0.79	26	2.6	35	96	5.97	89XIE1	IGGE	SHALE	GSR-5
180	0.35	0.023	4.1	0.36	0.17	1.9	36	0.67	9.1	0.90	52	62	34.14	89XIE1	IGGE	LIMESTONE	GSR-6

APENDICE VII.1 (continuación)

Sales of samples identified by a sample number in parentheses. See Appendix III for symbols used. K = Rock. App = Apparent. For 181-192 the values in parentheses are reported except those preceded by a \* which are calculated values.

#	Sample	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	Fe <sup>2+</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>	TOTAL	Loss	Remarks
181	89XIE1	GSS-1	62.50	14.13	3.78	1.27	0.23	1.41	1.22	1.66	2.52	0.31	0.12	4.97	drybasis	1.13	2.18	
182	89XIE1	GSS-2	71.35	10.31	2.90	0.56	0.07	1.03	2.39	1.62	2.54	0.45	0.10	2.86	drybasis	0.97	2.52	
183	89XIE1	GSS-3	74.22	12.24	1.47	0.48	0.04	0.58	1.27	2.21	3.04	0.32	0.073	1.91	drybasis	0.13	2.00	
184	89XIE1	GSS-4	50.95	21.45	9.84	0.41	0.18	0.49	0.26	0.112	1.02	1.30	0.16	10.13	drybasis	0.12	10.30	
185	89XIE1	GSS-5	52.32	21.58	12.38	0.22	0.18	0.51	0.025	0.122	1.50	1.25	0.02	8.81	drybasis	0.079	12.52	
186	89XIE1	GSS-6	56.93	21.23	7.46	0.57	0.12	0.29	0.22	0.12	1.70	0.73	0.07	8.9	drybasis	0.084	8.09	
187	89XIE1	GSS-7	32.69	29.26	17.59	1.05	0.23	0.26	0.16	0.074	0.20	2.36	0.26	13.73	drybasis	0.11	18.26	
188	89XIE1	GSS-8	58.51	11.92	3.15	1.20	0.08	2.38	8.22	1.22	2.42	0.58	0.18	3.28	drybasis	5.97	4.38	
189	84TON1	DZE-1	34.34	0.62			0.064	41.03	0.10	0.01	0.01	0.003	0.004	14.12		0.58	6.92	
190	84TON1	DZE-2	32.25	0.21			0.092	38.34	1.80	0.03	0.01	0.004	0.003	12.59		1.66	2.08	

#	Sample	Ag	As	Au	B	Ba	Bc	Bi	Bs	C	Cd	Ce	Cl	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er
181	GSS-1	0.35	33.5	0.00055	50	590	2.5	1.12	2.9		4.3	70	78	14.2	62	9.0	21	4.6	2.6
182	GSS-2	0.024	13.6	0.0017	26	230	1.8	0.38	4.5		0.021	500	63	8.2	47	4.9	16.3	4.4	2.1
183	GSS-3	0.021	4.4		23	1210	1.4	0.17	4.3		0.059	39	57	5.5	32	3.2	11.4	2.6	1.5
184	GSS-4	0.02	5.8	0.0055	27	213	1.8	1.03	4		0.35	136	36	22.3	320	21.3	40.5	6.6	4.5
185	GSS-5	4.4	41.2	0.26	53	296	2.0	0.041	1.8		0.45	21	78	12.3	11.5	1.5	144	3.2	2.4
186	GSS-6	0.2	22.0	0.009	52	118	4.4	0.042	7.2		0.13	66	25	7.6	25	10.8	390	3.3	2.2
187	GSS-7	0.057	4.8	0.0008	10.5	180	2.8	0.2	5.2		0.08	28	100	27	41.0	2.7	27	6.6	2.7
188	GSS-8	0.06	12.7	0.0014	54	480	1.9	0.3	2.6		0.13	66	70	12.2	68	2.5	24.3	4.8	2.8
189	DZE-1									(24		(36	0.57	90		1.07%	(09		
190	DZE-2									(1		(4	0.02	100		3370	(07		

#	Sample	Eu	F	Ga	Gd	Ge	Hf	Hg	Ho	I	In	Ir	La	Li	Lu	Mo	N	Nb	Nd
181	GSS-1	1.0	506	19.3	4.6	1.3	6.8	0.032	0.32	1.8	0.031		34	35.3	0.41	1.4		16.6	28
182	GSS-2	3.0	2240	12	7.8	1.2	5.8	0.015	0.23	1.8	0.091		164	22	0.32	0.23		27	210
183	GSS-3	0.22	246	13.2	2.9	1.12	6.8	0.060	0.51	1.3	0.031		21	18.4	0.29	0.30		9.3	18.4
184	GSS-4	0.85	240	30.6	4.7	1.91	14	0.590	1.46	2.4	0.12		53	55.4	0.75	2.6		27.6	27
185	GSS-5	0.82	603	31.7	3.5	2.5	8.1	0.294	0.80	3.8	4.1		35.2	56	0.42	4.6		22.6	24
186	GSS-6	0.66	906	29.5	3.4	3.2	7.5	0.072	0.69		0.84		30	36	0.42	1.8		24.8	21
187	GSS-7	3.4	321	39.3	2.6	1.6	7.2	0.061	1.1	19.3	0.1		45	19.5	0.35	2.9		64	45
188	GSS-8	1.2	522	14.8	5.4	1.22	7	0.0166	0.27	1.6	0.043		35.5	35.2	0.43	1.16		15	32
189	DZE-1	(004			(024				(005				(003	(1)		(004			(15
190	DZE-2	(006			(033				(006				(003	(21		(03			(22

#	Sample	Rb	Os	Pr	Pu	Pt	Rh	Rn	Ru	S	Se	Sm	So	Sr	Ta	Tb	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
181	GSS-1	20.4		98		2.5		140		310		0.52	11.2	0.13	5.2	6.1	1.5	1.4						
182	GSS-2	19.4		20.2		57		88		210		1.1	10.2	0.16	1.8	3.0	1.52	0.8						
183	GSS-3	12.2		26		4.8		85		120		2.15	5.0	0.024	1.3	2.5	390	0.8						
184	GSS-4	24.2		52.5		8.3		75		130		0.3	20.2	0.24	4.4	5.2	27	3.1						
185	GSS-5	40		52.2		7.0		117		410		35.3	17.2	1.56	4.0	12.7	41.5	1.8						
186	GSS-6	53		31.4		5.4		237		260		60	15.5	1.34	3.8	72.4	39	4.3						
187	GSS-7	27.6		11.6		11		15.9		250		0.45	23	0.32	10.3	3.6	26	3.9						
188	GSS-8	31.5		21		8.3		96		120		1.04	11.2	0.12	5.9	2.8	23.6	1.05						
189	DZE-1	2500	0.006		0.005		0.004			0.006	10	510		(4.6		(02								
190	DZE-2	2400	0.006		0.002		0.006			0.012	9	80		(4.6		(03								

#	Td	Te	Tl	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	Sample description
181	0.75	0.051	11.6	1.0	0.42	3.3	8.6	3.1	25	2.66	680	245	8.59 89XIE1 IGGE SOIL GSS-1
182	0.97	0.035	16.5	0.42	0.42	1.54	62	1.53	21.7	1.97	42.3	219	4.41 89XIE1 IGGE SOIL GSS-2
183	0.49	0.024	6	0.38	0.28	1.3	36.5	0.25	15	1.68	31.4	246	2.65 89XIE1 IGGE SOIL GSS-3
184	0.94	0.15	27.3	0.54	0.70	6.7	247	6.2	39	4.8	210	500	10.88 89XIE1 IGGE SOIL GSS-4
185	0.59	4	22.2	1.6	0.41	6.5	166	33.5	21	2.8	494	272	9.14 89XIE1 IGGE SOIL GSS-5
186	0.61	0.42	23	2.4	0.4	6.7	130	89.5	18.8	2.2	26.6	220	10.0 89XIE1 IGGE SOIL GSS-6
187	1.3		21	0.21	0.42	2.2	245	1.23	26.6	2.4	14.2	318	14.3 89XIE1 IGGE SOIL GSS-7
188	0.89	0.046	11.8	0.29	0.46	2.7	81.4	1.2	26	2.8	68	222	9.15 89XIE1 IGGE SOIL GSS-8
189	(002				(003		40			(02	(68		84TON1 XIGMR ULTRABASIC ROCK DZE-1
190	(003	(1			(002	(4	16			(012	(58		84TON1 XIGMR ULTRABASIC ROCK DZE-2

APENDICE VII.1 (continuación)

Note: Each sample is identified by a sample number in the first column (see Appendix III) and by a Ref. (see Appendix IV); data underlined are recommended values; other values are proposed except those preceded by a "?" which are information values.

Ref.	Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	CO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub>	FeO/T	Remarks	
301	93TER1	JGb-2	46.63	23.32	0.6	5.62	0.127	8.24	14.2	0.92	0.96	0.53	0.077	1.36	0.16	6.85		
302	93TER1	JH-1	48.44	5.56	1.01	3.39	0.166	17.12	15.02	0.72	0.52	0.67	0.11	1.32	0.23	10.33		
303	90LYN1	LKSD-1	<u>52.1</u>	<u>7.3</u>			<u>0.29</u>	<u>1.23</u>	<u>10.3</u>	<u>2.9</u>	<u>1.14</u>	<u>0.5</u>			<u>2.52</u>	<u>4.11</u>		
304	90LYN1	LKSD-2	<u>52.2</u>	<u>12.3</u>			<u>0.25</u>	<u>1.57</u>	<u>2.2</u>	<u>1.93</u>	<u>2.64</u>	<u>0.55</u>			<u>2.23</u>	<u>6.24</u>		
305	90LYN1	LKSD-3	<u>53.5</u>	<u>12.5</u>			<u>0.18</u>	<u>1.92</u>	<u>2.3</u>	<u>2.32</u>	<u>2.32</u>	<u>0.52</u>			<u>2.07</u>	<u>5.74</u>		
306	90LYN1	LKSD-4	<u>41.5</u>	<u>5.9</u>			<u>0.05</u>	<u>0.93</u>	<u>1.8</u>	<u>0.23</u>	<u>0.42</u>	<u>0.35</u>	<u>0.33</u>		<u>6.55</u>	<u>4.29</u>		
307	90LYN1	STSD-1	<u>42.5</u>	<u>9.0</u>			<u>0.5</u>	<u>2.21</u>	<u>3.6</u>	<u>1.25</u>	<u>1.25</u>	<u>0.25</u>	<u>0.33</u>		<u>4.45</u>	<u>6.43</u>		
308	90LYN1	STSD-2	<u>51.7</u>	<u>15.1</u>			<u>0.14</u>	<u>3.11</u>	<u>4.0</u>	<u>1.25</u>	<u>2.12</u>	<u>0.23</u>	<u>0.33</u>		<u>2.43</u>	<u>7.51</u>		
309	90LYN1	STSD-3	<u>48.5</u>	<u>10.2</u>			<u>0.34</u>	<u>2.2</u>	<u>3.3</u>	<u>1.53</u>	<u>1.8</u>	<u>0.22</u>	<u>0.25</u>		<u>2.47</u>	<u>6.12</u>		
310	90LYN1	STSD-4	<u>55.9</u>	<u>12.1</u>			<u>0.12</u>	<u>2.12</u>	<u>4.0</u>	<u>2.2</u>	<u>1.6</u>	<u>0.25</u>	<u>0.22</u>		<u>1.73</u>	<u>5.2</u>		
Ref. Sample	Si	Al	Ca	B	Cl	Br	I	Fe	Cd	Cu	Cr	Cs	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er
301	JGb-2	156							710					23	130		11	
302	JH-1	112				0.4			1630					33	630	0.5	9	
303	LKSD-1	3.6	49	0.0025	49	430	1.1		11	12.3%			27	11	21	1.5	44	2.4
304	LKSD-2	2.8	11	0.003	65	730	2.5		15	4.5%			103	17	57	3.0	37	2.3
305	LKSD-3	2.7	27	0.003	25	520	1.9		15	4.5%			90	29	87	2.3	35	4.9
306	LKSD-4	1.6	22	0.002	22	330	1.0		49	17.7%			68	11	31	1.7	31	3.7
307	STSD-1	2.1	22	0.003	89	630	1.6		40	12.4%			51	17	67	1.8	35	2.6
308	STSD-2	2.5	42	0.003	42	540	4.2		4	1.6%			93	19	115	1.2	47	6.5
309	STSD-3	2.3	23	0.0027	82	1420	2.5		24	8.4%			63	16	80	5.2	39	5.4
310	STSD-4	1.8	22	0.004	46	2020	1.7		13	4.1%			44	12	92	1.9	65	3.8
Ref. Sample	Eu	F	Ga	Gd	Ga	Hf	Hg	Hu	I	La	Ir	Li	Lu	Mg	N	Ne	Ni	
301	JGb-2													16				
302	JH-1													12				
303	LKSD-1	0.9	320			1.6							15	7	0.4	10	2	16
304	LKSD-2	1.9	390			7.0							63	20	0.5		8	58
305	LKSD-3	1.5	450			4.3							52	25	0.4		8	44
306	LKSD-4	1.1	260			2.3							26	12	0.5		9	25
307	STSD-1	1.6	950			6.1							30	11	0.3		4	25
308	STSD-2	2.0	440			5.0							59	65	0.7	12	20	43
309	STSD-3	1.3	850			5.1							39	23	0.4	5	12	33
310	STSD-4	1.2	330			5.5							24	14	0.5		9	21
Ref. Sample	Ni	Os	Pb	Pd	Pt	Rh	Sb	Re	Rh	Pu	S	Se	Sc	Se	Sm	Sr	Ta	
301	JGb-2	13.8									707							
302	JH-1	56					12				650						435	
303	LKSD-1	1.6	42			2.1					1.52%	1.2	9		4	16	2.30	0.3
304	LKSD-2	2.6	44			4.5					0.14%	1.1	13		11	5	2.20	0.8
305	LKSD-3	4.2	29			2.3					0.14%	1.3	13		8	3	2.30	0.7
306	LKSD-4	2.1	21			2.8					0.95%	1.7	7		5	5	1.10	0.4
307	STSD-1	2.4	35			3.0					0.18%	3.3	14		6	4	1.20	0.4
308	STSD-2	5.1	66			10.4					0.06%	4.8	16		8	5	4.00	1.6
309	STSD-3	3.0	40			6.3					0.14%	4.0	13		7	4	2.30	0.9
310	STSD-4	3.0	13			3.9					0.02%	2.3	14		5	2	3.50	0.6
Ref.	Th	Ta	Tb	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	LOI %	sample description					
301						175				48			93TER1	GSJ	GABBRO	JGb-2		
302						231				62			93TER1	GSJ	HORNBLENDITE	JH-1		
303	0.6	2.2			2.7	50		19	2.0	331	1.34	29.9	90LYN1	CCRMP	LAKE SEDIMENT	LKSD-1		
304	1.4	11.4			7.6	77		44	4.0	309	2.54	12.5	90LYN1	CCRMP	LAKE SEDIMENT	LKSD-2		
305	1.0	11.4			4.6	82		30	2.7	152	1.78	13.4	90LYN1	CCRMP	LAKE SEDIMENT	LKSD-3		
306	1.2	5.1			31.0	49		21	2.0	194	105	43.6	90LYN1	CCRMP	LAKE SEDIMENT	LKSD-4		
307	1.2	1.7			8.0	98		42	4.0	178	213	31.6	90LYN1	CCRMP	STREAM SEDIMENT	STSD-1		
308	1.3	17.2			18.6	101	7	37	3.7	246	185	10.3	90LYN1	CCRMP	STREAM SEDIMENT	STSD-2		
309	1.1	8.5			10.5	134		26	3.4	204	196	23.6	90LYN1	CCRMP	STREAM SEDIMENT	STSD-3		
310	0.8	4.3			3.0	106		24	2.6	107	190	11.6	90LYN1	CCRMP	STREAM SEDIMENT	STSD-4		

APENDICE VII.1 (continuación)

STANDARD	SIEM-01	SIEM-02	SIEM-03	SIEM-04	SIEM-05	SIEM-06	SIEM-07	SIEM-08	SIEM-09	SIEM-10
Rock	GRANITE	GNEISS	COORDERITE PERIDOTITE	NOSEAN PHONOLITE	GREYWACKE	GABBRO	TONALITE	MIELITH BASALT	SILTSTONE	COPPER SLATE
Wt-%										
SiO <sub>2</sub>	74.2	65.7	41.7	51.4	69.7	53	68.6	37	59.7	28.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.9	16.2	0.4	21	13.9	14.8	15.2	14.4	18	8.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.96	5.48	7.4	3.61	4.77	8	2.76	10.6	7.02	2.82
MnO	0.04	0.07	0.1	0.24	0.05	0.16	0.03	0.3	0.09	0.43
MgO	0.21	2.18	48.9	0.46	1.95	8.73	1.16	4.66	2.5	5.23
CaO	0.98	2.09	0.05	2.43	0.7	11.2	2.65	13.9	1.13	22
Na <sub>2</sub> O	3.03	3.03	0.05	7.49	2.7	1.36	3.86	5.52	1.2	0.48
K <sub>2</sub> O	5.18	2.7	0.05	8.71	1.87	0.81	2.4	3.78	3.35	2.09
TiO <sub>2</sub>	0.22	0.72	0.01	0.46	0.59	0.49	0.43	2.13	0.87	0.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.15	0.01	0.8	0.09	0.06	0.09	1.06	0.16	0.12
CO <sub>2</sub>	0.04	0.33	0.04	0.09	0.69	0.1	0.68	3.4	0.86	20.3
C	0.04	0.06	0.04	0.09	0.55	0.04	0.04	0.06	0.72	3.94
H <sub>2</sub> O+	0.58	1.25	0.89	2.8	2.24	1.87	1.34	1.56	4.27	3.53
sum	99.43	99.96	99.64	99.58	99.8	100.62	99.24	98.37	99.87	98.14
FeO	1.33	4.39	5.74	0.62	3.4	6.27	1.98	3.99	4.82	2.67
LOI	1.11	1.56	1.11	3.53	3.37	2.24	2.51	5.07	5.91	25.4
ppm										
As	7.2				8.6	5.3			13.4	93
Ba	472	540	4	752	358	121	553	1308	633	178
Ce	97	64	0.1	115	46	20	49	294	78	59
Cl	100	50	850	2000	50	850	850	600	850	300
Co	62	29	118	8	27	39	31	36	20	98
Cr	6.5	67	2180	11.4	52	360	14	27	48	92
Cs	12.5			3.5	5	1.3	2.3	1.5	12	8.1
Cu	4.9	23	1.7	7.2	3.1	83	756	81	20	5430
Dy	9.6	5.2		3.7	3.5	3.1	2	7.7	5.3	4.4
Er	5.6	2.9		2.3	2.1	1.8	1	3.3	3.2	2.2
Eu	0.9	1.5		1.6	2	1	0.9	4.4	1.6	1.2
Ga	17.4	18.6	2.9	22.8	18	13.9	16	20	21	18
Gd	8.4	5.3		3.6	3.2	2.8	2.4	11	6.3	5
Hf	6.9	5.7			4.1	1.4	3.8	5.6	4.6	3.2
Ho		1		0.7	3.5	0.6		1.2	1	
La	30	29	10	58	22	8.3	29	159	36	4.4
Lu	0.7	0.4		0.4	0.3	0.3	0.2	0.4	0.4	0.4
Mo	810									130
Nb	18	11	2.5	320	6.6	5.1	7.7	222	12	7
Nd	4.6	2.9	0.5	40	20	11	19	110	35	30
Ni	10	36	2640	12	29	118	10	25	46	143
Pb	26	24	0.7	15	7.6	7.4	6.6	12	36	2600
Pr		8		11		3		31	8	
Rb	276	112	0.8	130	66	39	82	94	145	92
S		1130	300	1500	800	890	2400	1220	1700	8000
Sc	6.9	15	5.2	2.7	16	45	7.4	8.9	23	8
Sm	9.6	6.1		5.4	4.1	2.7	3.3	15.5	6.9	6.4
Sr	49	258	6.6	923	127	135	430	1650	86	203
Ta	2.6	1.1		10.5	0.7		0.8	17	1	0.9
Tb	2	0.8		0.7	0.7	0.5		1.6	1.4	
Th	20	11	0.6	30	7.7	2.2	5.5	20	10	6.9
Tm				0.3		0.2		0.1		
U	5	2.5	80.2	5.9	2.5	1	1.3	4.7	3.9	18
V	14	110	16	131	21.3	227	59	338	171	450
W	711	173	41	21	160	47	260	17	17	14
Y	5.6	2.9	2.7	22	22	20	13	20	33	13
Yb	5.4	3.1		2.6	2.3	1.8	1.1	3.1	3	1.9
Zn	32	91	40	131	50	56	37	112	152	15800
Zr	229	186	13	505	150	51	135	318	176	131
sum	2360.1	3079.2	5386.3	6809.3	2291.6	2325.7	4939.3	6800	3568	33950

APENDICE VII.1 (continuación)

Note: Each sample is identified by a sample number in the first column (see Appendix III) and by a Ref. (see Appendix IV); data underlined are recommended values; other values are proposed except those preceded by a "\*" which are information values.

%	Ref.	S name	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O*	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Remarks	
041	93McL1	BCSS-1	<u>66.1</u>	<u>11.33</u>			<u>0.01</u>	<u>2.44</u>	<u>0.76</u>	<u>2.22</u>	<u>2.12</u>	<u>0.234</u>	<u>0.154</u>				4.7		
042	93McL1	PACS-1	<u>55.7</u>	<u>12.23</u>			<u>0.06</u>	<u>2.41</u>	<u>2.92</u>	<u>4.40</u>	<u>1.50</u>	<u>0.201</u>	<u>0.233</u>				6.96		
043	84CHR1	ASK-1	(59.1	(18.6			<u>0.142</u>	(1.1	(3.2	(6.5	(4.2	1.164					(4.6		
044	84CHR1	ASK-2	(54.1	(18.8			<u>0.04</u>	(2	(.75	(.8	(5.3	<u>0.213</u>					(6.9		
045	84CHR1	ASK-3	(7.4	(3			<u>0.039</u>	(.08	(.05	<u>0.013</u>	<u>0.02</u>	<u>0.026</u>						Fe=(35.6%	
046	83ABB1	SOIL-5		<u>15.47</u>			<u>0.11</u>	<u>2.5</u>	<u>3.1</u>	<u>2.59</u>	<u>2.24</u>	<u>0.25</u>	0.25		dry basis		6.36		
047	88AQCS	SL-1					<u>0.45</u>			<u>0.23</u>		<u>0.86</u>					<u>2.64</u>		
048	88AQCS	F-1								<u>9.924</u>									
049	88AQCS	SOIL-7	✓				<u>0.08</u>												
050	88AQCS	SL-3		<u>4.53</u>				<u>4.45</u>	<u>15.55</u>	<u>0.902</u>	<u>1.05</u>	<u>0.44</u>							
μg/g	S name	Ag	As	Au	B	Ba	Bc	Bi	Br	C	Cd	Ce	Cl	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er
041	BCSS-1		<u>11.1</u>				<u>1.3</u>			<u>2.19%</u>	<u>0.23</u>		<u>1.12%</u>	<u>11.4</u>	<u>1.23</u>		<u>18.5</u>		
042	PACS-1		<u>211</u>							<u>1.69%</u>	<u>2.38</u>		<u>2.29%</u>	<u>12.5</u>	<u>11.1</u>		<u>452</u>		
043	ASK-1	<u>0.05</u>	<u>1</u>	<u>0.003</u>	<u>10</u>	<u>1100</u>	<u>4</u>			<u>0.05</u>	<u>260</u>	<u>100</u>	<u>6</u>	<u>50</u>	<u>1.4</u>	<u>2</u>	<u>11</u>	<u>6</u>	
044	ASK-2	<u>0.04</u>	<u>25</u>	<u>0.007</u>	<u>155</u>	<u>8000</u>	<u>4</u>			<u>1</u>	<u>90</u>	<u>15</u>	<u>22</u>	<u>90</u>	<u>12</u>	<u>124</u>			
045	ASK-3	<u>18</u>	<u>550</u>	<u>0.06</u>	<u>40</u>	<u>40</u>	<u>0.2</u>	<u>32</u>		<u>310</u>		<u>9</u>	<u>40</u>	<u>25</u>	<u>1500</u>				
046	SOIL-5	<u>2</u>	<u>94</u>		(63	<u>560</u>	<u>2</u>	<u>12</u>	<u>5</u>	<u>1.5</u>	<u>60</u>		<u>15</u>	<u>29</u>	<u>57</u>	<u>77</u>	<u>4</u>		
047	SL-1		<u>27.5</u>			<u>639</u>			<u>6.82</u>	<u>0.26</u>	<u>117</u>		<u>19.8</u>	<u>104</u>	<u>7.01</u>	<u>30</u>	<u>7.46</u>		
048	F-1																		
049	SOIL-7		<u>13.3</u>								<u>61</u>			<u>8.9</u>	<u>60</u>	<u>5.4</u>	<u>11</u>	<u>3.9</u>	
050	SL-3		<u>3.2</u>						<u>5.63</u>		<u>45.5</u>				<u>1.38</u>		<u>2.22</u>		
μg/g	S name	Eu	F	Ga	Gd	Gc	Hf	Hg	Ho	I	In	Ir	La	Li	Lu	Mo	N	Nb	Nd
041	BCSS-1															(1.9			
042	PACS-1							<u>4.57</u>								<u>12.9</u>			
043	ASK-1	<u>5</u>	<u>1050</u>	<u>30</u>	<u>18</u>	<u>2</u>	<u>10</u>		<u>2</u>			<u>125</u>	<u>17</u>	<u>0.7</u>	<u>5</u>		<u>60</u>	<u>95</u>	
044	ASK-2	<u>2.5</u>	<u>1300</u>	<u>28</u>		<u>1</u>						<u>46</u>	<u>30</u>	<u>0.6</u>	<u>60</u>		<u>30</u>	<u>30</u>	
045	ASK-3		<u>800</u>	<u>6</u>		<u>5</u>		<u>8</u>		<u>18</u>					<u>45</u>		<u>6</u>		
046	SOIL-5	<u>1.2</u>	(600	<u>18</u>	<u>35</u>	(2	<u>6.3</u>	<u>0.8</u>	<u>0.8</u>	(35		<u>25</u>	<u>52</u>	<u>0.34</u>	<u>2</u>		<u>9</u>	<u>30</u>	
047	SL-1						<u>4.36</u>						<u>52.5</u>						<u>43.5</u>
048	F-1																		
049	SOIL-7	<u>1.0</u>					<u>5.1</u>						<u>25</u>		<u>0.30</u>				<u>30</u>
050	SL-3	<u>0.66</u>					<u>9.10</u>						<u>22.5</u>						<u>21.5</u>
μg/g	S name	Ni	Os	Pb	Pd	Pr	Pt	Rb	Rc	Rh	Ru	S	Sb	Se	Sc	Sm	Sn	Sr	Ta
041	BCSS-1	<u>55.3</u>		<u>22.7</u>								<u>3600</u>	<u>0.54</u>		<u>0.41</u>		<u>1.85</u>	(96	
042	PACS-1	<u>44.1</u>		<u>404</u>								<u>132%</u>	<u>17.1</u>		<u>1.09</u>		<u>41.1</u>	<u>227</u>	
043	ASK-1	<u>120</u>		<u>6</u>		<u>25</u>		<u>85</u>				<u>4000</u>	<u>0.02</u>	<u>2</u>	<u>0.07</u>	<u>13</u>	<u>3</u>	<u>680</u>	<u>8</u>
044	ASK-2	<u>150</u>		<u>40</u>				<u>160</u>				<u>2%</u>	<u>5</u>	<u>17.5</u>	<u>3</u>	<u>13</u>	<u>3</u>	<u>100</u>	<u>7</u>
045	ASK-3	<u>35</u>		(2.1%*				<u>4</u>				(41.5%*	<u>25</u>	<u>12</u>	<u>12</u>		<u>460</u>	<u>10</u>	
046	SOIL-5	<u>13</u>		<u>130</u>		<u>5</u>		<u>130</u>					<u>13</u>	<u>15</u>	<u>1</u>	<u>5.4</u>	(4	<u>330</u>	<u>0.75</u>
047	SL-1	<u>44.9</u>		<u>32.7</u>				<u>113</u>					<u>1.31</u>	<u>17.3</u>		<u>9.25</u>			
048	F-1																		
049	SOIL-7			<u>60</u>				<u>51</u>					<u>1.7</u>	<u>8.3</u>		<u>5.1</u>		<u>108</u>	<u>0.8</u>
050	SL-3							<u>38.3</u>					<u>0.52</u>	<u>3.21</u>		<u>3.83</u>		<u>470</u>	<u>0.70</u>
μg/g	Tb	Tc	Th	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	LCI %	sample description					
041			(6				<u>93.4</u>				<u>119</u>			93McL1	NRCC	MARINE SEDIMENT	BCSS-1		
042							<u>127</u>				<u>82.4</u>			93McL1	NRCC	MARINE SEDIMENT	PACS-1		
043	<u>2</u>	<u>16</u>			<u>0.3</u>	<u>5</u>	<u>55</u>	<u>0.3</u>		<u>5.5</u>	<u>56</u>	<u>400</u>		84CHR1	ASK	LARVIKITE	ASK-1		
044	<u>1</u>	<u>13</u>				<u>22</u>	<u>200</u>			<u>3.3</u>	<u>160</u>	<u>120</u>		84CHR1	ASK	SCHIST	ASK-2		
045		<u>1</u>				<u>1</u>	<u>3</u>				(9.2%*	<u>50</u>		84CHR1	ASK	SULPHIDE ORE	ASK-3		
046	<u>0.66</u>	<u>11</u>			<u>0.4</u>	<u>3.2</u>	<u>150</u>	<u>5</u>	<u>21</u>	<u>2.2</u>	<u>320</u>	<u>220</u>		83ABB1	IAEA	SOIL	SOIL-5		
047		<u>14</u>					<u>4.02</u>	<u>170</u>		<u>3.42</u>	<u>253</u>			88AQCS	IAEA	LAKE SEDIMENT	SL-1		
048							<u>2.52</u>							88AQCS	IAEA	FELDSPAR	F-1		
049	<u>0.6</u>		<u>8.2</u>			<u>2.6</u>	<u>66</u>		<u>21</u>	<u>2.4</u>	<u>104</u>	<u>185</u>		88AQCS	IAEA	SOIL	SOIL-7		
050	<u>0.49</u>		<u>7.02</u>				<u>2.30</u>				<u>1.89</u>			88AQCS	IAEA	LAKE SEDIMENT	SL-3		

APENDICE VII.2 Fotografia tomada durante el muestreo realizado en la laguna de "El Pedernalillo" (Zacatecas, México)





## VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Akman, S., et al., *Spectrochimica Acta* (1982) **37B**, No.10, 903-912
- Albert, L. A. *Curso Básico de Toxicología Ambiental*. 2a. ed., Ed. Limusa, S.A. de C.V., México, 1988.
- Alloway, B.J. et al. *Chemical Principles of Environmental Pollution*. 1a. ed., Ed. Chapman & Hall, Great Britain, 1993
- American Society for Testing and Materials, *Annual Book* (1991) **11.04**, 1105-1119
- Ayres, G.H. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2a. ed., Ed. HARLA, S.A. de C.V., México, 1970
- Baker, S.A., et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry, JAAS* (1999) **14**, 19-26
- Ballinas C., M.L. *Evaluación del Paladio como Modificador de Matriz en el Análisis de Arsénico en Muestras Acuósas Mediante Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica y Espectrometría de Masas con Plasma Inductivamente Acoplado como Fuente de Ionización*. Tesis de Licenciatura en Química. Fac. de Química, UNAM, México, 1996
- Baucells, M., et al., *Analyst* (1988) **113**, 1325-1328
- Bennett, H., et al. *XRF Analysis of Ceramics Minerals and Allied Materials*. Ed. John Wiley & Sons Ltd., England, 1992
- Bermejo-Barrera, P., et al., *JAAS* (1998) **13**, 777-786
- Bermejo-Barrera, P., et al., *Spectrochimica Acta* (1996) **51B**, 1235-1244
- Bertin, E.P. *Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*. Plenum Press, U.S.A., 1978
- Bettinelli, M., et al., *Analytica Chimica Acta* (1986) **185**, 109-117
- Bettinelli, M., *Analytica Chimica Acta* (1983) **148**, 193-201
- Blank, A.B., et al., *X-Ray Spectrometry* (1998) **27**, 147-160
- Board, et al. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. 1a. ed., Pergamon Press, Ltd., Great Britain, 1973, 547-569
- Boonen, S., et al., *Spectrochimica Acta* (1996) **51B**, 271-278
- Cebrián. M.E., et al., *La Jornada* (1998), No. 64, febrero 23, México, 6-7
- Creed, J., et al., *Environ. Sci. Technol.* (1992) **26**, No.1, 102-106
- Chang, S., et al., *JAAS* (1998) **13**, 1123-1131
- Chappell, J., et al., *Talanta* (1995) **42**, No. 3, 323-329
- Christen, K., *Environ. Sci. Technol.* (2000) **34**, 291A-292A

- Christen, K., *Environ. Sci. Technol.* (2000) **34**, 376A-377A
- Chung, Ch., *Analytical Chemistry, Anal. Chem.* (1984) **56**, 2714-2720
- Darke, S.A., et al., *Fresenius J Anal Chem* (1990) **337**, 284-289
- Dean, J.R., et al., *JAAS* (1998) **13**, 1R-56R
- Deville, B., et al. (Eckenfelder Inc., 227 French Landing Drive, Nashville, Tennessee 37228). *Presented at The 1993 Pittsburgh Conference, U.S.A., 1993*
- Ellis, A.T., et al., *JAAS* (1998) **13**, 209R-232R
- Falciani, R. et al., *JAAS* (2000) **15**, 561-565
- Falk, K., et al., *JAAS* (2000) **15**, 643-649
- Ficklin, W., *Talanta* (1990) **37**, No. 8, 831-834
- Florensa B., A., et al. *Diagnóstico Ambiental de la Laguna de El Pedernalillo y su entorno ambiental*. Universidad Autónoma de Barcelona y Universidad Autónoma de Zacatecas, México, junio 1998 (Informe)
- Gallorini, M., et al., *The Science Of The Total Environmental* (1993) **133**, 285-298,
- Govindaraju, K., *Geostandards Newsletter* (1994), **18**, 1-158
- Hill, S. J., et al., *JAAS* (1998) **13**, 131R-170R
- Histén, T. E., et al., *Spectrochimica Acta* (1996) **51B**, 1279-1289
- Huheey, J. E. *Química Inorgánica*. Ed. HARLA, S.A. de C.V., México, 1981
- Instituto Nacional de Ecología, INE - Secretaría de Desarrollo Social, SEDESOL, *Informe de la Situación General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente 1993-1994*. México, 1994
- INE-SEDESOL. *Normas Oficiales Mexicanas en Materia de Protección Ambiental 1993-1994*. México, 1994
- INE - Secretaría de Medio Ambiente Recursos Naturales y Pesca, SEMARNAP. *Vía Internet: www.ine.gob.mx/dgra/normas/agua/no\_001.htm, www.ine.gob.mx/dgra/normas/agua/no\_002.htm y www.ine.gob.mx/dgra/res\_pel/no\_052.htm*. México, 1999
- INE-SEMARNAP. *Avances en el Desarrollo de Indicadores para la Evaluación del Desempeño Ambiental en México 1997*. México, Septiembre 1998
- Jarvis, K.E., et al. *Handbook of Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*. Ed. Blackie & Son Ltd., Great Britain, 1992
- Jakubowski, N., et al., *JAAS* (2000) **15**, 11N-12N
- Jenkins, R., et al. *Practical X-ray Spectrometry*. 2a. ed., Ed. The Macmillan Press LTD, Great Britain, 1970

- Johnson, R. *Estadística Elemental*. 1a. de., Ed. Trillas, S.A de C.V., México, 1976
- Julshamn, K., et al., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, *Fresenius J Anal. Chem.* (1996) 355, 304-307
- Kalähne R., et al., *Spectrochimica Acta* (1997) 52B, 1509-1516
- Kennedy, J. B., et al. *Estadística para Ciencias e Ingeniería*. 2a. ed., Ed. HARLA, S.A. de C.V., México, 1982
- Kellner, R., et al. *The Analytical Chemistry*. Ed. Wiley-VCH, Federal Republic of Germany, 1998
- Kingston, H.M., et al. *Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications*. Ed. American Chemical Society, U.S.A., 1997
- Klemm, W., et al., *Fresenius J Anal. Chem.* (1995) 353, 12-15
- Kubrakova, I., *Spectrochimica Acta* (1997) 52B, 1469-1481
- La Force, M.J., et al., *Environ. Sci. Technol.* (2000) 34, 3937-3943
- Lide, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1993-1994*. 74a. ed. Chemical Rubber Co., Press Inc., U.S.A., 1993
- López-García, I., et al., *Spectrochimica Acta* (1997) 52B, 437-443
- Luque de Castro, M.D. et al., *Trends in Analytical Chemistry* (1997) 16, No. 1, 16-24
- Machado, L.F.R., et al., *JAAS* (1998) 13, 1343-1346
- McSheehy, Sh., et al., *JAAS* (2000) 15, 79-87
- Mierzwa, J., et al., *Spectrochimica Acta* (1998) 53B, 117-122
- Miller, J. C., et al. *Statistics for Analytical Chemistry*. 2a. de. Ed. Ellis Horwood Limited, England, 1988
- Lyonnaise des Eaux Dumez. *Water Treatment Handbook*. Vol. 1, 6a. ed. Ed. Degremont, France, 1991
- Nguyen, T.H., et al., *X-Ray Spectrometry* (1998) 27, 265-276
- Nham, T., et al., *Varian Atomic Absorption* (1988) No. AA-87, 1-4
- Norman, N.C. *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. 1a. ed., Ed. Thompson Science, Great Britain, 1998
- O'Neill, Peter. *Environmental Chemistry*. 2a. ed., Ed. Chapman & Hall, Great Britain, 1993
- Permanent Liaison Group between EAL and EUROLAB, *Accreditation and Quality Assurance* (1998) 3, No.1, 29-32
- Potts, Ph. J., et al., *JAAS* (2000) 15, 1417-1442
- Prohaska, Th., et al., *JAAS* (2000) 15, 335-340

- Qiao, H., et al., *Spectrochimica Acta* (1991) **46B**, No. 14, 1841-1859
- Ramsey, M. H., *JAAS* (1998) **13**, 97-104
- Renner, R., *Environ. Sci. Technol.* (2000) **34**, 430A-435A
- Rettberg, Th. M., et al., *JAAS* (1989) **4**, 427-431
- Riondato, J., et al., *JAAS* (2000) **15**, 341-345
- Rubinson, J.F., et al. *Contemporary Chemical Analysis*. Ed. Prentice-Hall, Inc., U.S.A., 1998
- Schneider, J.F., et al., (Argonne National Laboratory, 9700 South Cas Avenue, Argonne, IL 60439). *Presented at The 1998 Pittsburgh Conference*, U.S.A., 1998
- Serrano S., L.J. *Desarrollo de Metodología Analítica para la Determinación de Metales Traza (Fe, Cu y Zn) en Tejidos Biológicos Mediante ICP-AES*. Tesis de Licenciatura en Químico Farmacéutico Biólogo. Fac. de Química, UNAM, México, 1999
- Siemens Aktiengesellschaft. *SRS 3000 Sequential X-Ray Spectrometer Manual*. Siemens AG, Germany, 1992-1994
- Straub, C. P. *Practical Handbook of Environmental Control*. CRC Press Inc., U.S.A., 1989
- Sturgeon, R.E., *JAAS* (1998) **13**, 351-361
- Sturgeon, R.E., et al., *Anal. Chem.* (1976) **48**, 1792-1807
- Styris, D. L., et al., *Anal. Chem.* (1991) **63**, 503-507
- Tan, B., et al., *X-Ray Spectrometry* (1998) **27**, 95-104
- Tanner, S.D. *JAAS* (1995) **10**, 905-921
- Tanner, S.D., et al., *Atomic Spectroscopy* (1995) **16**, 1, 16-18
- Tertian, R., et al. *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. Heyden & Son Ltd, UK, 1982
- The University of Vermont. *Via Internet: www.uvm.edu/~dross/papers/As4.htm.*, U.S.A, 1998.
- Thompson, L.M. *El suelo y su fertilidad*. 3a. ed., Ed. Reverté, S.A., España, 1965
- Tsalev, D., et al., *Spectrochimica Acta Review* (1990) **13B**, No. 3, 225-274
- Tromp, J.W., et al., *JAAS* (2000), **15**, 617-625
- Tsalev, D.L., et al. *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice*. Vol. I. CRC Press, Inc., U.S.A., 1984, 87-93
- Uggerud, H. Th., et al., *Spectrochimica Acta* (1999) **54B**, 1625-1636
- United States Environmental Protection Agency, U.S.E.P.A. *Method 200.9 Environmental Monitoring for Support Laboratory*. Office of Research and Development. U.S.A., 1991

- U.S.E.P.A. *Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater EPA-600 / 4-82-029*. Environmental Monitoring for Support Laboratory. Office of Research and Development. U.S.A., 1982
- van Dalen, G., et al., *X-Ray Spectrom.* (2000) **29**, 365-372
- van den Akker, A. H., et al., *Atomic Spect.* (1992) **13**, No. 2, 72-74
- van der Leeden, F., et al. *The Water Encyclopedia*. 2a. de., Ed. Lewis Publisher, Inc., U.S.A., 1990
- van der Veen, A.M.H., et al., *Accreditation and Quality Assurance* (1998) **3**, No.1, 20-26
- Vandecasteele, C., et al. *Modern Methods for Trace Element Determination*. Ed. John Wiley & Sons, Ltd., England, 1993
- Volynsky, A.B., *Spectrochimica Acta* (1998) **53B**, 139-149
- Volynsky, A.B., et al., *Spectrochimica Acta* (1996) **51B**, 1253-1261
- Vot-Beach, L.M., et al., *JAAS* (1987) **2**, 45-50
- Wangkarn, S., et al., *JAAS* (2000) **15**, 627-633
- Welz, Bernhard. *Atomic Absorption Spectrometry*. 2nd. ed. Ed. VCH, Germany, 1985
- Wernimont, G. T., et al. *Use of Statistics to Develop and Evaluate Analytical Methods*. Ed. Association of Official Analytical Chemists, U.S.A., 1985
- Willard, H.H., et al. *Métodos Instrumentales de Análisis*. 2a. ed., Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., México, 1986