



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

EVALUACIÓN ESTADÍSTICA DEL DESEMPEÑO DEL  
MÉTODO: DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA  
POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIOLÓGO

PRESENTA

XOCHIQUETZAL CORONADO PONCE



MÉXICO, D. F. MARZO 2015



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.

**DEDICADA A:**

# **Yarezi Mendoza Coronado**



Posiblemente en éste momento no entiendas mis palabras, pero para cuando seas capaz quiero que te des cuenta de lo que significas para mí... Gracias por llegar a mi vida y darme la fuerza y el valor para conseguir mis metas; por ser esa personita especial que amo tanto...

**MARZO 2015**

## **AGRADECIMIENTOS**

**A MIS PADRES:**

**Ricarda Ponce Chávez**

**y**

**Pedro Coronado Pérez**

Estoy aquí gracias a su dedicación y por eso soy quien soy. Les doy las gracias por haberme brindado en la vida la oportunidad de prepararme profesionalmente.

**MARZO 2015**

## **AGRADECIMIENTOS**

### **AL JURADO ASIGNADO**

<b>PRESIDENTE</b>	DRA. A. LOURDES CASTILLO GRANADA
<b>VOCAL*</b>	Q. F. B. LETICIA VELÁZQUEZ MÉNDEZ
<b>SECRETARIO</b>	DRA. MARTHA A. SÁNCHEZ RODRÍGUEZ
<b>SUPLENTE</b>	MTRA. MA. ISABEL GARDUÑO POZADAS
<b>SUPLENTE</b>	Q. F. B. BLANCA I. CRUZ PERALTA

**MARZO 2015**

---

## CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	7
<b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....	8
<b>II. MARCO TEÓRICO</b> .....	9
<b>A. Panorama del agua en México</b> .....	9
<b>B. Metales: contexto general</b> .....	12
<b>C. Arsénico</b> .....	13
1. Efectos del arsénico en la salud humana.....	14
2. Mecanismo de acción del arsénico y toxicidad en el organismo .....	15
3. Arsénico en México .....	16
<b>D. Espectrometría</b> .....	18
1. Espectrometría de absorción atómica .....	19
<b>E. Cuantificación de arsénico por espectrometría</b> .....	21
1. Técnicas espectrométricas para cuantificar arsénico.....	21
2. Contraste del método normalizado con el método propuesto .....	22
3. Determinación de arsénico por generación de hidruros.....	23
4. Sistema para la generación de hidruros de flujo continuo.....	24
5. Instrumento de espectrometría de absorción atómica de llama .....	25
<b>F. Evaluación estadística del desempeño de métodos analíticos</b> .....	26
<b>G. Parámetros de desempeño</b> .....	27
<b>III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....	34
<b>IV. OBJETIVO</b> .....	34
<b>V. HIPÓTESIS</b> .....	34
<b>VI. MÉTODOS</b> .....	35

---

Procedimiento analítico.....	35
Procedimiento de evaluación estadística.....	42
<b>VII. RESULTADOS.....</b>	<b>45</b>
Determinación del efecto de la digestión en los estándares de la curva de calibración.....	45
Recuperación.....	46
Sesgo.....	49
Repetibilidad.....	50
Precisión intermedia.....	50
Límite teórico de detección (LTD) y Límite teórico de cuantificación (LTC) .....	51
Límite práctico de detección (LPD) y Límite práctico de cuantificación (LPC) .....	52
Linealidad.....	53
Robustez.....	54
Sensibilidad.....	54
Incertidumbre.....	54
<b>VIII. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....</b>	<b>56</b>
<b>IX. CONCLUSIÓN.....</b>	<b>59</b>
<b>X. ANEXOS.....</b>	<b>60</b>
Anexo 1. Preparación de soluciones.....	60
<b>XI. REFERENCIAS.....</b>	<b>61</b>

---

## RESUMEN

La evaluación estadística de un método analítico es parte integral del sistema de control de calidad, puesto que confiere fiabilidad a los resultados analíticos obtenidos en un laboratorio de análisis, asegurando que un método cumple los parámetros de calidad establecidos. El objetivo de este trabajo fue llevar a cabo la evaluación estadística de un método analítico para la determinación de arsénico en agua, utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica y demostrar que cumple con los criterios de aceptación. Los parámetros evaluados fueron: linealidad con un coeficiente de correlación  $r = 0.999$ ; porcentaje de recuperación con el uso del horno de microondas para realizar una digestión ácida observando porcentajes de recuperación altos (cerca al 100%); evaluación de sesgo obteniendo un valor de  $t$  calculado (0.642) menor al valor de  $t$  crítico (2.262); es decir no hay diferencia significativa. También se midió la repetibilidad encontrando que el coeficiente de variación (CV) experimental es menor al coeficiente de variación de Horwitz (CV obtenido de 1.59% y el cálculo de Horwitz de 11.31%). En términos de precisión intermedia el CV experimental en cada uno de los ensayos no supera el valor calculado mediante la ecuación de cálculo de CV de Horwitz para precisión. Así mismo, se puede decir que el método es robusto a pequeñas variaciones en el tiempo de estabilización del equipo, los resultados son confiables y se emiten con una incertidumbre expandida  $U = \text{concentración en } \mu\text{g/L} \pm 1.12 \mu\text{g/L}$ . Como conclusión se tiene que el método es capaz de dar resultados seguros y confiables en cada una de sus mediciones, ya que en cada parámetro evaluado cumple con los criterios de aceptación.



## I. INTRODUCCIÓN

La evaluación de un método analítico persigue detectar los errores aleatorios y sistemáticos que origina, para cuantificarlos mediante cálculos estadísticos y determinar si son inferiores a los límites permisibles que no comprometen a la utilización de los resultados.

La evaluación nos permite conocer el error que cometemos en nuestras condiciones de trabajo y valorar modificaciones del procedimiento o futuros cambios por otros métodos. La existencia de esos límites nos obliga a intentar conocer nuestro error con la mayor exactitud posible.

La evaluación del desempeño de un método tiene que confirmar que el método en cuestión tiene capacidades de desempeño consistentes con las que requiere la aplicación. Éste proceso lleva implícito que los estudios para determinar los parámetros de desempeño se realizan usando equipos dentro de especificaciones, que están trabajando correctamente y que están calibrados correctamente. Así mismo el operador que realiza los estudios debe ser técnicamente competente en el campo de trabajo bajo estudio y debe poseer suficiente conocimiento sobre el trabajo a realizar con el fin de que sea capaz de tomar decisiones apropiadas a partir de las observaciones hechas mientras avanza.

Evaluar estadísticamente los métodos exige una carga de trabajo importante que ahora puede abordarse mejor gracias a los avances producidos en automatización e informática, pero que obliga a diseñar los experimentos de evaluación y a decidir las pruebas estadísticas más adecuadas a utilizar.

Las exigencias normativas y nuestra propia responsabilidad profesional nos deben impedir aceptar la incertidumbre de desconocer el error que estamos cometiendo ó incluso dudar si nuestros métodos son aceptables.

Con la finalidad de demostrar que el método “determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica” cumple con las características para lo que fue diseñado y también dar cumplimiento a la normatividad mexicana que establece los métodos de prueba y los límites máximos de residuo de metales pesados en agua se realizará la evaluación estadística del desempeño del método propuesto.

## II. MARCO TEÓRICO

### A. Panorama del agua en México

El volumen total de agua en el planeta es de aproximadamente 1 390 millones de km<sup>3</sup>. Éstas son las reservas de agua de la Tierra y de ellas sólo el 0.26% es directamente utilizable por la especie humana.<sup>1</sup>

Anualmente México recibe 1, 488,819 hm<sup>3</sup> de agua en forma de precipitación. De ésta agua se estima que el 71.6 % se evapora y regresa a la atmósfera, el 22.2 % escurre por los ríos o arroyos, y el 6.2 % restante se infiltra al subsuelo de forma natural y recarga los acuíferos, 471,000,000,000 m<sup>3</sup> son de agua dulce renovable al año a la que se le denomina disponibilidad natural media.<sup>2</sup>

Los datos anteriores fueron estimados en el año 2011, cuando terminó el ciclo de actualización de estudios de cuencas y acuíferos, por lo que se consideran actualmente valores de referencia.

Empleando esos valores de referencia de cálculo de agua dulce renovable, como resultado del crecimiento de la población per cápita a nivel nacional disminuirá de 3982 m<sup>3</sup> por habitante al año en el 2013 a 3430 m<sup>3</sup> en el 2030. Aunque para algunas regiones como llegan incluso a ser menores de 1000 m<sup>3</sup> por habitante al año, en las que destacan la Península de Baja California y el Valle de México.<sup>3</sup>

Los datos antes mencionados nos hablan de la escases del agua en la actualidad, lo que hace necesario el monitoreo de el agua con fines de calidad; es decir se debe proveer a la población de agua con niveles permitidos de contaminantes.

Químicamente hablando la molécula del agua es  $H_2O$  y por lo tanto, es fácil identificar los compuestos ajenos a ella. Sin embargo la definición de cuales son contaminantes es difícil. Rara vez el agua se encuentra en forma pura y, afortunadamente, para fines prácticos no se le requiere así o no importa que contenga otros compuestos; todo depende del uso que se le dé. A continuación se da la definición de contaminante:

Un contaminante: es toda materia o sustancia, sus combinaciones o compuestos, los derivados químicos o biológicos, así como toda forma de energía térmica, radiaciones ionizantes, vibraciones, ruido, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora y fauna o cualquier elemento ambiental alteran o modifican su composición y alteran la salud humana.<sup>4</sup>

El origen de la contaminación es variado pero algunos causantes son desechos urbanos e industriales, los drenados de la agricultura y de minas, la erosión, los derrames de sustancias tóxicas, los efluentes de las plantas depuradoras, los subproductos de procesos de depuración, la ruptura de los drenajes y el lavado de la atmósfera, entre otros. No hay duda que es el solvente universal, no sólo disuelve, sino además arrastra, emulsiona a gran número de compuestos con los que entra en contacto a lo largo de su ciclo y que modifican su calidad.<sup>1</sup>

En el cuadro 1 se encuentran los límites permitidos de las características químicas en agua según la Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". Estos límites se expresan en mg/L, excepto cuando se indique otra unidad.

**Cuadro 1.** Límites permitidos de características químicas en agua.<sup>5</sup>

<b>Característica</b>	<b>Límite permisible</b>	<b>Característica</b>	<b>Límite permisible</b>
Aluminio	0.20	Nitrógeno amoniacal (como N)	0.50
Arsénico	0.05	pH (potencial de hidrógeno) en unidades de pH	6.5-8.5
Bario	0.70	Plaguicidas en µg/L: Aldrín y Dieldrín (separados o combinados)	0.03
Cadmio	0.005	Clordano (total de isómeros)	0.30
Cianuros (como CN <sup>-</sup> )	0.07	DDT (total de isómeros)	1.00
Cloro residual libre	0.2-1.50	Gamma- HCH (lindano)	2.00
Cloruros (como Cl <sup>-</sup> )	250.00	Hexaclorobenceno	0.01
Cobre	2.00	Heptacloro y epóxido de heptacloro	0.03
Cromo total	0.05	Metoxicloro	20.00
Dureza total (como CaCO <sub>3</sub> )	500.00	2,4 -D	50.00
Fenoles o compuestos fenólicos	0.001	Plomo	0.025
Hierro	0.30	Sodio	200.00
Fluoruros (como F <sup>-</sup> )	1.50	Sólidos disueltos totales	1000.00
Manganeso	0.15	Sulfatos (como SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	400.00
Mercurio	0.001	Sustancias activas al azul de metileno (SAAM)	0.50
Nitratos (como N)	10.00	Trihalometanos totales	0.20
Nitritos (como N)	0.05	Zinc	5.00

---

## B. Metales: contexto general

Los metales son los elementos químicos capaces de conducir la electricidad y el calor, que exhiben un brillo característico y que, con la excepción del mercurio, resultan sólidos a temperatura ambiente. Algunos elementos intermedios como el As (metaloide: con propiedades intermedias entre metales y no metales) del grupo VA se estudian habitualmente junto a los metales.<sup>6</sup>

Algunos metales son necesarios para los seres vivos, pero pueden llegar a ser tóxicos si rebasan ciertas concentraciones. El contacto que tenemos con compuestos metálicos se puede producir ya sea a través de agua, alimentos, pero existen actividades que exponen al organismo a grandes concentraciones de éstos contaminantes como lo es la actividad minera. Actualmente también se suma la actividad agrícola e industrial.

La principal función de los metales necesarios para los seres vivos es como oligoelementos considerados imprescindibles para el correcto funcionamiento del organismo.

En concentraciones traza son necesarios: Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mb, Se, Cr, Sn, Va, Si y Ni. Algunos de los alcalinos como Na y K y alcalinotérreos como Ca y el Mg son cationes de extraordinaria importancia para el correcto funcionamiento celular y se encuentran en alta concentración. Una de las principales funciones de los oligoelementos metálicos es formar parte de las denominadas metaloenzimas en las que intervienen como coenzimas. En algunos casos, como el Zn, estabilizan estados intermedios. En otros como el Fe o el Cu en la citocromooxidasa actúan en reacciones redox como intercambiadores de electrones.<sup>6</sup>

Entre los elementos metálicos más tóxicos se encuentran los metales pesados Pb, Hg y el metaloide As. Un factor que influye en la toxicidad de los compuestos metálicos es el estado de valencia en que el elemento metálico se encuentra. Así, el As III es más tóxico que el As V.<sup>6</sup>

### C. Arsénico

El arsénico está ampliamente distribuido en gran número de minerales. Las mayores concentraciones, en general, se dan en forma de arseniuros de cobre, plomo, plata y oro o como impurezas en sulfuros. Los principales minerales que contienen arsénico son arsenopirita ( $\text{FeAsS}$ ), rejalgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) y oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

La forma oxidada, arseniato, aunque es la más abundante en la naturaleza (se encuentra normalmente en depósitos sedimentarios), está fuertemente enlazada a los minerales del suelo, particularmente a los óxidos e hidróxidos metálicos coloidales, mediante enlaces iónicos. Aunque el As es estable en condiciones reductoras (forma trivalente), no es frecuente encontrarlo en su estado fundamental <sup>7</sup>

En el cuadro 2 se mencionan propiedades fisicoquímicas de algunos compuestos que forma el arsénico; éstas son importantes desde el punto de vista analítico ya que se deben contemplar para optimizar y establecer el método analítico.

**Cuadro 2.** Propiedades fisicoquímicas de algunos compuestos que forma el arsénico.<sup>8</sup>

Compuesto	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidad en agua (g/L)
As	613	–	5.727 a 14 °C	Insoluble
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	312.3	465	3.738	37 a 20 °C
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	315 (Descompone)	–	4.32	1500 a 16 °C
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	300	707	3.43	5 × 10 <sup>-4</sup> a 18 °C
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsO(OH)	200	–	–	829 a 22 °C
CH <sub>3</sub> AsO(OH) <sub>2</sub>	–	–	–	–
PbHAsO <sub>4</sub>	720 (Descompone)	–	5.79	Muy poco soluble
KH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub>	288	–	2.867	190 a 6 °C
KAsO <sub>2</sub> HAsO <sub>2</sub>	–	–	–	Soluble

### 1. Efectos del arsénico en la salud humana

A lo largo de la historia han ocurrido diversos desastres debido a contaminación por metales en el caso de arsénico tenemos que Bangladesh con la mayor masa de envenenamiento de una población en la historia debido a que las aguas subterráneas que se utilizan para beber están contaminadas con arsénico inorgánico. Se estima que de los 125 millones de habitantes de Bangladesh entre 35 millones y 77 millones están en riesgo de beber agua contaminada. La escala de éste desastre ambiental es mayor que cualquier otro antes visto, está más allá de los accidentes de Bhopal, India, en 1984, y Chernobyl, Ucrania, en 1986.<sup>9</sup>

En un estudio realizado en 1998 por el British Geological Survey en 41 distritos se tomaron 2022 muestras de agua; se comprobó que en el 35% de ellas las

concentraciones de arsénico superaban los 50 mg/L (valor máximo autorizado en Bangladesh) y en un 8,4% se superaban los 300 mg/L. Sobre la base de la densidad de población de 1998, el British Geological Survey estimó que el número de personas expuestas en Bangladesh a concentraciones de arsénico superiores a los 50 mg/l era de unos 21 millones.<sup>9</sup>

## 2. Mecanismo de acción del arsénico y toxicidad en el organismo

Los mecanismos fundamentales de acción tóxica del arsénico son: interacción con los grupos sulfhidrilos de las proteínas, alterando varias rutas enzimáticas: el arsénico trivalente inhibe el complejo piruvato deshidrogenasa, con disminución de la producción de acetilcoenzima A y de la síntesis de ATP en el ciclo del ácido cítrico; sustitución del fósforo en varias reacciones bioquímicas: el As pentavalente compite con el fosfato en los sistemas de transporte intracelular y desacopla la fosforilación oxidativa llegando a formar ADP-arsenato en lugar de ATP.<sup>6</sup>

A lo largo de varios estudios se ha concluido que los efectos del arsénico en la salud son dependientes de la dosis y del tiempo de exposición. Causa efectos gastrointestinales inespecíficos como diarrea y calambres, efectos hematológicos incluyendo anemia, leucopenia y neuropatía periférica que puede ocurrir después de semanas o meses de exponerse a altas dosis de arsénico (0,4 mg/Kg /día), éstos pueden ser agudos o subagudos y típicamente son reversibles. Específicamente los efectos dérmicos son característicos de exposición crónica a arsénico. Hiperpigmentación o manchas difusas han sido observadas después de seis meses a tres años de ingestión crónica de altas dosis de arsénico (0,4 mg /Kg /día) o cinco a quince años de ingestión crónica de bajas dosis (del orden de 0,01 mg/ Kg/ día o superior). Hiperqueratosis en las palmas de las manos y las plantas del pie suele ser evidente usualmente en los primeros años de exposición a arsénico. La exposición crónica puede también ser asociada con daño vascular periférico según estudios en Taiwán, Chile, México, Japón y Alemania. El riesgo de mortalidad por hipertensión y



enfermedades cardiovasculares ha sido asociado con la exposición crónica a arsénico en agua así como también el riesgo de diabetes mellitus tipo II.<sup>10</sup>

El cáncer se había visto después de la exposición al arsénico inorgánico en el agua potable. La ingestión de arsénico inorgánico es una causa establecida de cáncer de piel según la NRC 1999 (*National Research Council*). Sobre la base de datos de varios estudios epidemiológicos, en particular las poblaciones expuestas en el estudio Taiwán, Argentina y Chile, el Subcomité sobre el arsénico en el agua potable concluyó que la evidencia "es ahora suficiente para incluir al cáncer de vejiga y el de pulmón entre los cánceres que pueden ser causados por la ingestión de arsénico inorgánico".<sup>10</sup>

### 3. Arsénico en México

En México, los niveles de arsénico en agua de bebida son muy variados (Cuadro 3). Para 1999 la mayor parte del arsénico proviene de fuentes naturales, siendo los pozos profundos los más contaminados por estar en contacto directo con un suelo de origen volcánico. La exposición a arsénico en agua de bebida se consideraba un problema de salud pública importante en los Estados de Chihuahua, Coahuila, Durango, Hidalgo y San Luis Potosí, donde varias regiones presentan una incidencia elevada de enfermedades relacionadas con la exposición a Arsénico. En estas áreas la exposición a arsénico también se asocia con la incidencia de diabetes, un coeficiente intelectual reducido e infertilidad.<sup>11</sup>

**Cuadro 3.** Concentraciones reportadas de arsénico en el agua de bebida en algunos estados de México, recabadas en 1999. <sup>10</sup>

Localización	Fuente de agua	Número de muestras estudiadas	Año	Arsénico total en agua $\mu\text{g/L}$
Hermosillo Sonora	Agua de pozo	173	NR	2-305
Región Lagunera	Agua de pozo	171	1970-1980	7-624
Zimapán, Hgo.	Acuíferos y agua de pozo	NR	Desde 1970	21-1070
San Luis Potosí	Agua de grifo	19	NR	9.9-20.9
San Luis Potosí	Agua de pozo	NR	NR	106-6897

NR: No Reportado

En el cuadro 4 se muestran las concentraciones reportadas en años más recientes para arsénico en agua, éstas siguen siendo concentraciones que superan el límite permitido el cual según la Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 en la tabla de cumplimiento gradual para arsénico para el año 2005 es de 0.025 mg/L (25  $\mu\text{g/L}$ ).

**Cuadro 4.** Concentraciones reportadas de arsénico en agua en algunos estados de México hasta el 2012.

Localización	Fuente de agua	Número de muestras estudiadas	Año	Arsénico total en agua $\mu\text{g/L}$
Nayarit <sup>12</sup>	Agua de pozo	74	2012	7-27.15
Durango <sup>13</sup>	Agua de pozo	NR	2001	50-92
Chihuahua <sup>14</sup>	Agua de pozo	NR	2010	25
Oaxaca <sup>15</sup>	Agua de pozo	NR	2010	100
Hidalgo <sup>16</sup>	Acuíferos	NR	1993	14-1000

NR: No Reportado

Observamos que en todos los estados monitoreados se supera el límite máximo permitido, puesto que todas las concentraciones son mayores a 25  $\mu\text{g/L}$ .

#### D. Espectrometría

La medida de la emisión y la absorción de la radiación electromagnética por parte de las sustancias se denominan espectrofotometría, los instrumentos específicos utilizados para espectrometría se denominan espectrofotómetros, espectrorradiómetros o espectrómetros.<sup>17</sup>

Para la producción y la detección de radiación se requiere de técnicas para las diferentes regiones del espectro electromagnético. Sin embargo, en todos los métodos espectrométricos se miden fundamentalmente dos variables:

La longitud de onda (o energía) de la radiación.

La cantidad de radiación de esa longitud de onda.

Cuando un material específico absorbe energía de la radiación electromagnética, absorbe únicamente ciertas longitudes de onda. Para otras longitudes de onda, el material puede ser transparente. De manera similar, cuando un átomo o molécula emite luz, sólo lo hace a sus longitudes de onda características. A otras longitudes de onda no produce emisión. Estas longitudes de onda se mantienen iguales pese a la cantidad de analito presente. Sin embargo la cantidad de radiación electromagnética absorbida o emitida depende de la concentración de compuesto presente en el paso óptico (en casos sencillos).<sup>17</sup>

### 1. Espectrometría de absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica tiene sus orígenes en 1666 con Isaac Newton. En 1802 Wollaston observó que aunque el espectro de la luz solar era continuo, era interrumpido por líneas oscuras. Después en 1814 Fraunhofer encontró una serie de líneas en la región visible del espectro solar y etiquetó alfabéticamente las líneas principales del espectro, en 1832, Brewster, investigó la absorción de radiación electromagnética por varios vapores y sugirió que las líneas se debían a ciertos vapores en la atmósfera del sol. En 1860 Kirchhoff dedujo a partir del resultado de de Fraunhofer la presencia de ciertos elementos en la atmósfera solar y con Bunsen en 1861 establece las bases de un nuevo método de análisis químicos. Fraunhofer y Kirchhoff habían estado observando la absorción atómica y la emisión atómica respectivamente.<sup>18</sup>

Después de más de 60 años fue avanzando el conocimiento de la espectrometría de absorción atómica hasta llegar a Mueller y Pringsheim quienes publicaron en 1930 un método para la medición de mercurio en aire, aunque la primer aplicación real de la absorción atómica fue el análisis hecho por Walsh en 1955, y Alkemade en el mismo año. Walsh hizo contribuciones muy significativas al desarrollo de la espectrometría de absorción atómica como herramienta analítica. Él usó lámparas de cátodo hueco cómo

una fuente continua reduciendo así en gran medida la resolución requerida para el éxito del análisis. Con la disponibilidad de los fotomultiplicadores los problemas asociados con la medición de la absorción fueron eliminados.<sup>18</sup>

El principio de ésta técnica analítica consiste en que los átomos libres en estado basal son capaces de absorber radiación electromagnética de una frecuencia determinada, pasando así al estado excitado, donde se establece que la absorbancia  $A$  es proporcional al número de átomos libres  $N$  y a la longitud de la capa absorbente  $l$ , a través de la constante de proporcionalidad  $k(\lambda)$  denominada coeficiente de absorción espectral atómico.<sup>19</sup>

Como puede observarse, la expresión equivale a la Ley de Lambert-Beer, donde:

La absorbancia de una muestra es proporcional a la concentración de la sustancia que absorbe radiación electromagnética incidente. Experimentalmente se muestra que:

$$A = a b c$$

En otras palabras, la absorbancia es directamente proporcional a:

- a) Una constante que es una propiedad de la sustancia por sí misma así como de longitud de onda de la medida;
- b) La longitud de paso óptico a través de la cual la radiación electromagnética viaja hacia la muestra;
- c) La concentración de la sustancia que absorbe la radiación electromagnética y  $c$  como concentración será obvia según el contexto.<sup>17</sup>

Existen tres estrategias básicas para generar átomos libres en estado basal: a través de una llama, de una descarga eléctrica o de una reacción química. A partir de ellas, se reconocen las distintas modalidades de espectrometría de absorción atómica: Espectrometría de Absorción Atómica por Flama (FAAS), Espectrometría de Absorción

Atómica por Vaporización Electrotérmica u Horno de Grafito (EVAAS o GFAAS), Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros (HGAAS) y Espectrometría de Absorción Atómica por Vapor Frío (CVAAS).

### E. Cuantificación de arsénico por espectrometría

#### 1. Técnicas espectrométricas para cuantificar arsénico

De las diferentes técnicas para la cuantificación de arsénico por espectrometría, se elige la adecuada dependiendo de la cantidad que se requiera cuantificar, ya que existen técnicas que determinan cantidades porcentuales hasta técnicas que determinan trazas. En el cuadro 5 se visualizan los límites de detección para arsénico por las distintas técnicas de espectrometría.

**Cuadro 5.** Límites de detección para arsénico por espectrometría. <sup>20</sup>

Técnica	Límite de detección
ICP-MS (Plasma acoplado inductivamente - masas)	0.0006 µg/L
Espectrometría de absorción atómica por generador de hidruros	0.03 µg/L
Horno de grafito	0.05 µg/L
ICP- OES (Espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente)	2 µg/L
Espectrometría de flama	150 µg/L

Observamos que la técnica ICP-MS es la que tiene un límite de detección más pequeño; es decir es capaz de detectar trazas de arsénico, pero existe la desventaja de que es una técnica relativamente costosa en comparación con la técnica de absorción atómica por generación de hidruros, que es la técnica que le sigue a ICP-MS en cuanto a límite de detección.

## 2. Contraste del método normalizado con el método propuesto

El método normalizado para la determinación de arsénico en agua, se encuentra en la Norma Oficial Mexicana NOM-117-SSA1-1994, bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, fierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica.

En ésta metodología se describe el procedimiento la determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros.

En cuanto a la preparación de muestras incoloras, transparentes e inodoras y de una sola fase, pueden analizarse directamente por espectrometría de absorción atómica, sin digestión en ambos métodos, pero en lo que concierne a muestras que presentan turbidez el procedimiento normalizado describe realizar un calentamiento de 20 minutos de la muestra y posteriormente llevar a reflujo durante 30 minutos. Una vez terminado el reflujo se deja reposar por una noche, se centrifuga por 30 minutos más y se analiza por espectrometría de absorción atómica por generación de hidruros. A diferencia de la metodología propuesta en la que si las muestras presentan turbidez se les realiza una digestión ácida por horno de microondas, la cual tarda 20 minutos.<sup>21</sup>

Otras razones para emplear las digestiones por horno microondas son además de la reducción de tiempos de preparación de la muestra es la disminución de pérdidas por volatilización de arsénico ya que sus puntos de fusión y ebullición son relativamente bajos (ver cuadro 2), además de evitar problemas normalmente observados en los procedimientos convencionales de digestión, tales como la posibilidad de descomposición incompleta de la materia orgánica y riesgos de contaminación.

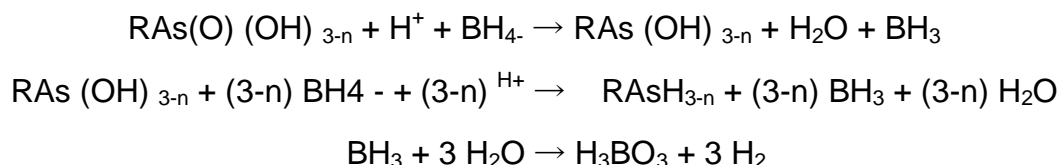
La curva de calibración del método normalizado va de concentraciones de 0 a 10 µg/L de arsénico, a diferencia de la curva de calibración en el método propuesto abarca concentraciones de 0 a 20 µg/L de arsénico, lo que duplica el intervalo de trabajo y por consiguiente las concentraciones en las que no es necesario realizar diluciones para la determinación de arsénico.

### 3. Determinación de arsénico por generación de hidruros

La técnica de absorción atómica con generación de hidruros permite cuantificar en el orden de partes por billón de arsénico, ya que tiene la propiedad de formar el hidruro con arsénico.

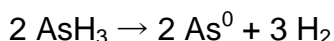
La muestra disuelta en ácido diluido se mezcla con un agente reductor, tal como borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ). Esta reacción produce hidrógeno atómico que reacciona con el arsénico en la solución para formar hidruros volátiles.<sup>22</sup>

Se han propuesto las siguientes reacciones, donde R se refiere a un radical orgánico o puede ser hidrógeno:



Los hidruros volátiles como la arsina ( $\text{AsH}_3$ ) son arrastrados por un gas portador como nitrógeno a una celda de cuarzo, que es calentada por una llama de aire-acetileno a una temperatura optimizada para producir la atomización de arsénico.

Cuando los gases pasan a través de este tubo calentado, ocurre una descomposición térmica, y se liberan los átomos del elemento:<sup>22</sup>



La determinación de arsénico total requiere que todo el arsénico inorgánico se encuentre en estado +3. Todas las formas de arsénico orgánico son primero oxidadas por digestión ácida a As+5. Este luego es cuantitativamente reducido a As+3 con yoduro de potasio o sodio antes de reaccionar con borohidruro de sodio.



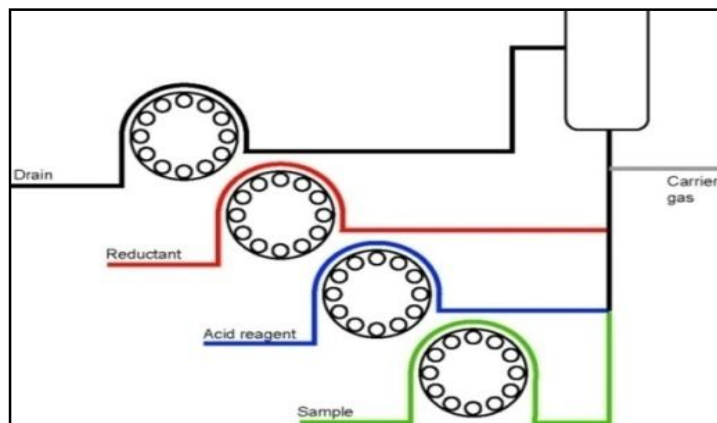
La generación de la arsina es más rápida a partir de la forma trivalente que de una pentavalente, la reducción del As (V) a As (III) será un paso previo imprescindible a la formación de la arsina. El reactivo utilizado para este paso es el yoduro de potasio (KI).<sup>7</sup>

Se ha encontrado innecesaria la reducción con yoduro de potasio cuando se utilizan sistemas cerrados de digestión donde las condiciones ácidas, temperaturas y volúmenes son controlados estrictamente. Además de sistemas de flujo continuo y bien controlados, donde no existen variaciones en cuando a los tiempos de reacción para formación de arsina.<sup>23</sup>

#### 4. Sistema para la generación de hidruros de flujo continuo

Éste sistema consiste en una bomba peristáltica que se usa para la formación de hidruros, en ella los elementos son reducidos a hidruros volátiles usando borohidruro de sodio y arrastrados a una celda de cuarzo con un gas de arrastre.

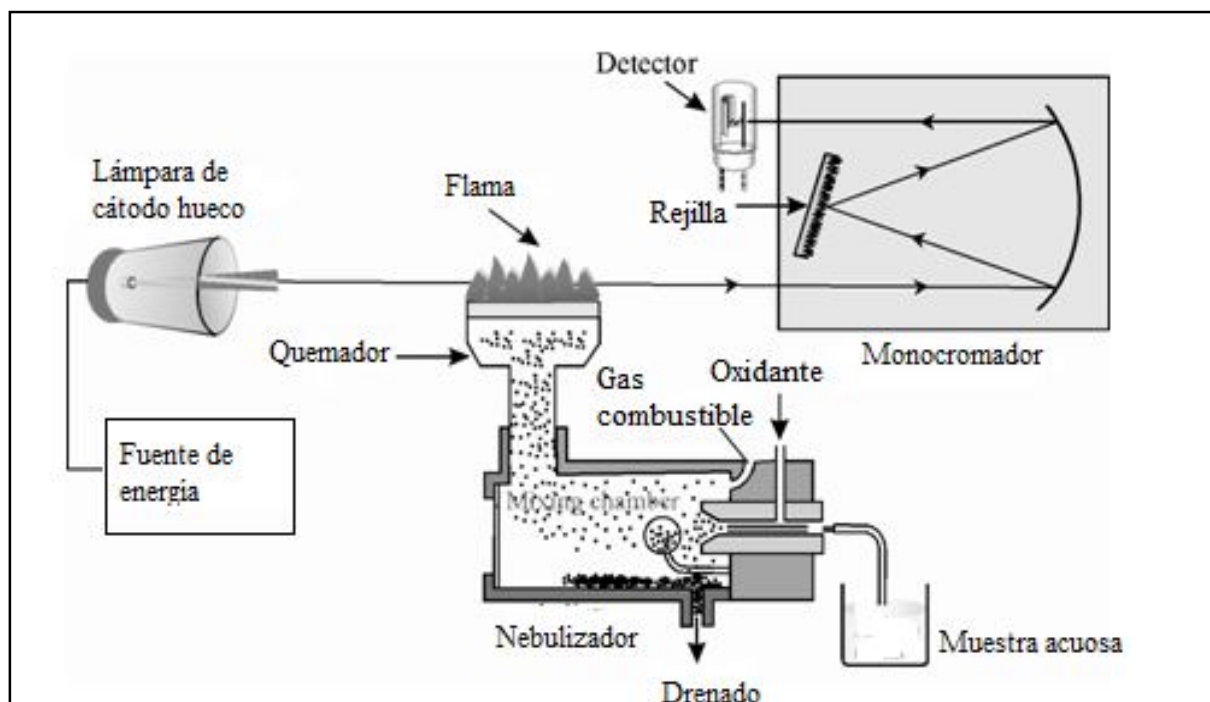
Ésta bomba peristáltica realiza la función de llevar hasta un reactor los reactivos y la muestra para llevar a cabo la reducción; En la figura 1 se esquematizan los canales de la bomba; donde el canal de color verde es el de introducción de la muestra, el canal azul es del agente ácido, el rojo es el del reductor y el canal negro es el que conduce los desechos.



**Figura 1.** Canales de la bomba peristáltica

## 5. Instrumento de espectrometría de absorción atómica de flama

Los componentes básicos de un instrumento de espectrometría de absorción atómica de flama son: fuente de radiación (lámpara de cátodo hueco), atomizador, monocromador, detector, amplificador y procesador de datos. Figura 2



**Figura 2.** Componentes básicos del espectrómetro de absorción atómica

La fuente de radiación más común para las mediciones de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco, los atomizadores pueden ser con y sin flama para producir átomos libres del metal en el haz de la radiación. El atomizador con flama está compuesto de un nebulizador y un quemador. La solución de la muestra es convertida primero a un fino aerosol, y luego llevada a la flama que transmite la energía suficiente para evaporar el solvente y descomponer los compuestos químicos resultantes en átomos libres en su estado fundamental. Las mezclas de gases más usados para producir la flama adecuada son: aire/propano, aire/acetileno y óxido nitroso/acetileno. Generalmente, la elección dependerá de la temperatura requerida para la disociación de los compuestos y atomización de los metales; el monocromador permite aislar la

línea de resonancias del espectro emitido por la lámpara de cátodo hueco y como detector, se emplea un tubo fotomultiplicador que produce una corriente eléctrica, la cual es proporcional a la intensidad de la línea aislada por el monocromador para que finalmente un amplificador selectivo amplifique la señal pasando luego a un dispositivo de lectura que puede ser un voltímetro digital o un registrador.<sup>23</sup>

## **F. Evaluación estadística del desempeño de métodos analíticos**

Mediante este proceso se establece con un estudio de laboratorio, que las características de desempeño del método reúnen los requisitos para las aplicaciones analíticas concebidas. Las características de desempeño se expresan en función de los parámetros analíticos.<sup>24</sup>

Nos interesa mantener un método que sea estable, capaz y robusto. Un método evaluado estadísticamente nos da la seguridad de ello, dado que estas características son esenciales para mantener altos niveles de calidad en los resultados del análisis. Entonces mediante éste proceso aseguramos que se cumpla con los requerimientos preestablecidos, confirmando su precisión y exactitud.

Por otra parte aseguramos que las modificaciones de las condiciones normales de ensayo y medio ambiente operacional no afecten negativamente el resultado final. Así tenemos un control de los puntos críticos del ensayo y poder así prevenir y evitar resultados erróneos que afecten la calidad de análisis.

### Alcance de la evaluación

Se diferencian tres casos:

1. Establecer un método en un laboratorio diferente, se estandarizado y normalizado, que se aplica exactamente como está descrito en la norma se debe realizar evaluación del desempeño parcial

2. Un método establecido, extenderlo o adaptarlo a un problema nuevo se debe hacer evaluación del desempeño parcial o completo.
3. Desarrollo de un método para un problema en particular se debe realizar evaluación del desempeño completa.<sup>25</sup>

Los parámetros recomendados para la evaluación de un método de ensayo que incluye mediciones analíticas por espectrometría de absorción atómica:<sup>25</sup>

1. Recuperación
2. Sensibilidad
3. Selectividad
4. Robustez
5. Límite de detección
6. Límite de cuantificación
7. Intervalo lineal y de trabajo
8. Reproducibilidad
9. Repetibilidad
10. Sesgo (en algunos casos evaluado a partir de la recuperación)
11. Incertidumbre

### **G. Parámetros de desempeño**

#### Recuperación

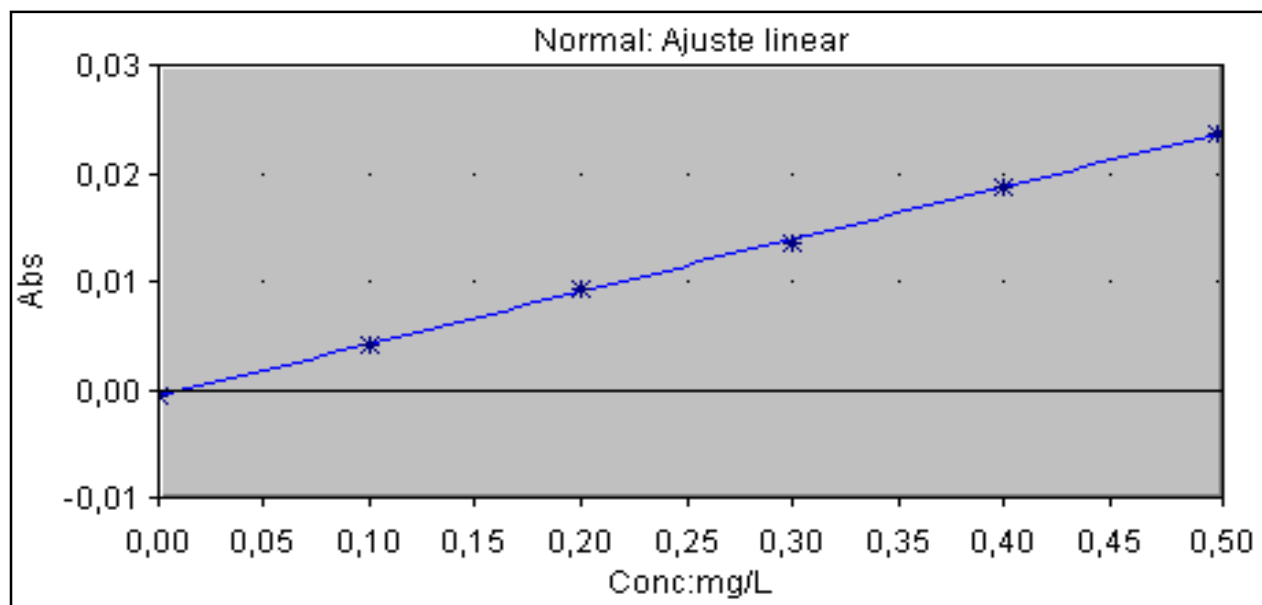
El porcentaje de recuperación es el cociente entre la cantidad de analito medida y el contenido en la muestra. En el caso ideal, se obtiene un 100%. En mediciones experimentales puede perderse analito especialmente en el caso de tratamientos complejos de muestras con analito en cantidades traza, dando lugar a porcentajes de recuperación menores.<sup>26</sup>

## Sensibilidad

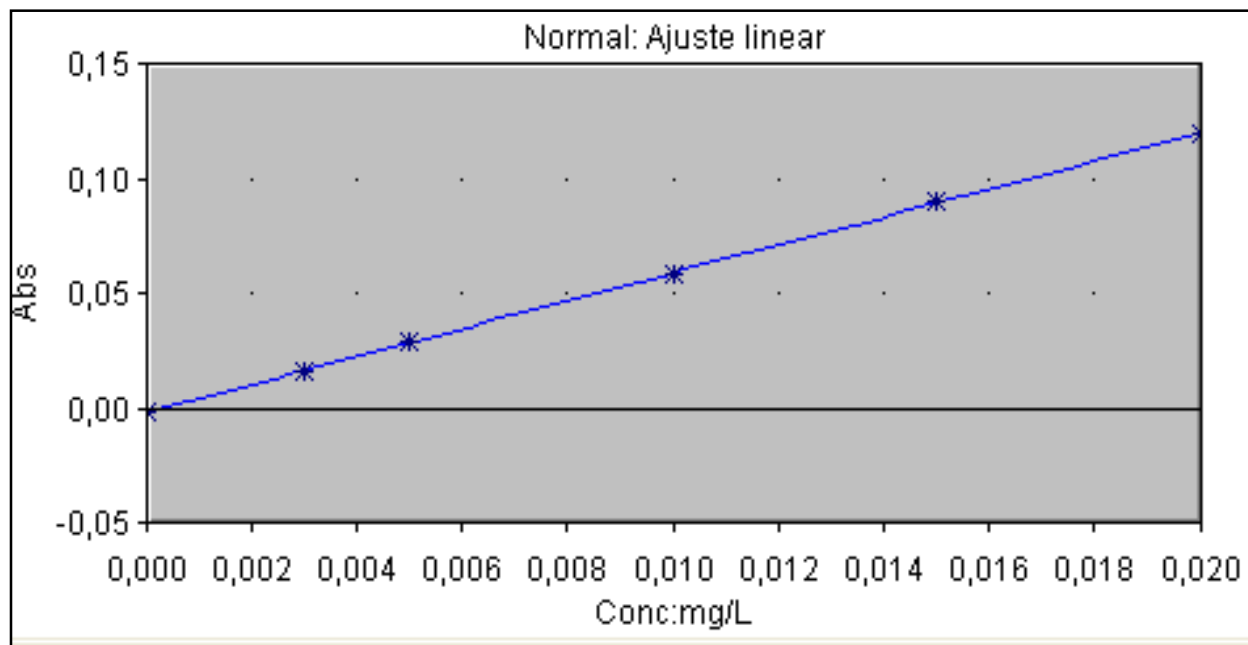
La sensibilidad de un método es el gradiente de la función de calibración.<sup>27</sup>

Ésta es efectivamente la pendiente de la curva de respuesta, es decir, el cambio en la respuesta del instrumento que corresponde a un cambio en la concentración del mensurado. Cuando se ha establecido que la respuesta es lineal con respecto a la concentración (o sea, dentro del intervalo lineal del método) y se ha determinado la intersección de la curva de respuesta, la sensibilidad es un parámetro útil para calcular y usar en fórmulas de cuantificación.<sup>28</sup>

En el ejemplo de las figura 3 y 4 cuyas ecuaciones de las rectas son:  $y = 0.04856x - 0.0006$  y  $y = 6.08988x - 0.0016$  respectivamente; nótese que en las calibraciones, que el método para la determinación de arsénico es más sensible que el método para determinar plomo. Esto se identifica por la pendiente de las ecuaciones de las rectas en las que se 0.04856 en la ecuación de plomo es menor a 6.08988 de la ecuación de arsénico.



**Figura 3.** Curva de calibración de plomo por espectrometría de absorción atómica por flama (Tomada de la base de datos del instrumento de espectrometría de absorción atómica Thermo Scientific S4 propiedad del laboratorio GISENA S. A. de C. V).



**Figura 4.** Curva de calibración de arsénico por espectrometría de absorción atómica por generador de hidruros (Tomada de la base de datos del instrumento de espectrometría de absorción atómica Thermo Scientific S4 propiedad del laboratorio GISENA S. A. de C. V).

### Selectividad

La selectividad es el grado en que un método puede cuantificar el analito con precisión en presencia de interferentes. Idealmente, la selectividad debe ser evaluada en presencia de cualquier interferencia importante. Como principio general, la selectividad, debe ser lo suficientemente buena para cualquier interferencia para ser ignorado.<sup>27</sup>

En general se puede decir que los métodos de análisis consisten en una etapa de medición que puede o no ser precedida por una etapa de aislamiento. Es necesario establecer que la señal producida en la fase de medición, o de otros bienes medidos, que se ha atribuido a la sustancia analizada, es sólo del mensurado y no de la presencia de alguna interferencia física o químicamente similares o que surja como una

---

coincidencia. La selectividad es una medida que evalúa la confiabilidad de las mediciones en presencia de interferencia.<sup>28</sup>

### Robustez

La robustez de un método analítico es la resistencia al cambio en los resultados obtenidos por un método de análisis cuando se hacen desviaciones menores de las condiciones experimentales descritas en el procedimiento. Los límites de los parámetros experimentales deben ser prescritos en el protocolo del método, y tales desviaciones permisibles, por separado o en cualquier combinación, debe producir ningún cambio significativo en los resultados obtenidos. (Un "cambio significativo" aquí implicaría que el método no puede funcionar dentro de los límites acordados de la aptitud que define la incertidumbre para el propósito.) Los aspectos del método que puedan afectar a los resultados deben ser identificados y sus influencia en los resultados del método evaluado mediante el uso de pruebas de rigurosidad. La robustez de un método se prueba introduciendo deliberadamente pequeños cambios en el procedimiento y examinar el efecto en los resultados. Una serie de aspectos del método puede ser necesario considerar, sino porque la mayoría de estos tendrá un efecto insignificante, normalmente será posible modificar varios una vez.<sup>27</sup>

Para esta determinación se aplica el Test de Youden y Steiner para la evaluación de la robustez de un método químico analítico. Este procedimiento permite evaluar el efecto de siete variables con solo ocho análisis de una muestra.

Para proceder a realizar el estudio de robustez se deben identificar aquellos factores del método que posiblemente afectarían los resultados finales obtenidos a través de este. Estos factores están presentes habitualmente en el método (ejemplo: temperatura, composición de fase móvil o soluciones reactivas, pH de solución, tamaño de celda espectrofotométrica, flujo gas carrier, split, etc.).<sup>29</sup>

---

### Límite de detección

Cuando las mediciones se hacen en los niveles bajos de mensurado, es importante saber cuál es la concentración más baja del mensurado que puede ser detectada con confianza por el método a esa concentración se le denomina límite de detección (LC). La importancia en la determinación de este parámetro, y los problemas asociados a ella, surgen del hecho de que la probabilidad de detección no cambia repentinamente de cero a la unidad cuando cruzan el límite.<sup>28</sup>

Para propósitos de validación es suficiente proporcionar un indicativo del nivel al cual la detección resulta problemática. Para este propósito la aproximación “blanco + 3s” usualmente será suficiente.<sup>28</sup> donde “s” es la desviación estándar de las mediciones de diez blancos de muestra.

### Límite de cuantificación

El límite de cuantificación (LC) es estrictamente la concentración más baja de mensurado que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad y exactitud. También se define por diversos convenios para ser la concentración del mensurado correspondiente al valor de la muestra en blanco más 5, 6 ó 10 desviaciones estándar de la media en blanco. A veces también se conoce como “límite de determinación”.<sup>30</sup>

### Intervalo lineal y de trabajo

Para cualquier método cuantitativo, es necesario determinar el rango de concentraciones de mensurado o valores de las propiedades sobre las cuales puede aplicarse el método. Hay que tener en cuenta que esto se refiere a la gama de concentraciones o valores de las propiedades en las soluciones medidas más que en muestras reales. En el extremo inferior del rango de concentración de los factores limitantes son los valores de los límites de detección y / o cuantificación. En el extremo



---

superior del rango de concentración las limitaciones serán impuestas por los diversos efectos dependiendo del sistema de respuesta del instrumento.<sup>28</sup>

Precisión: reproducibilidad, precisión intermedia y repetibilidad

La precisión es el grado de concordancia entre ensayos independientes obtenidos bajo unas condiciones estipuladas. Estas condiciones dependen de los factores que se varíen en cada uno de los ensayos. Por ejemplo algunos de los factores que se pueden variar son: el laboratorio, el analista, el equipo, los reactivos y el día en el que se hace el ensayo. Dependiendo de los factores que se varíen pueden obtenerse tres tipos de precisión: la precisión intermedia y repetibilidad.<sup>31</sup>

Las dos medidas extremas son repetibilidad y reproducibilidad.

Repetibilidad

Es la más pequeña precisión esperada. Da una idea del tipo de variabilidad que se puede esperar cuando el método es desarrollado por un mismo analista en un mismo equipo a lo largo de un periodo de tiempo corto. Ejemplo la variabilidad esperada entre los resultados cuando la muestra es analizada por duplicado.<sup>28</sup>

Reproducibilidad

Es la precisión más grande esperada. Una muestra analizada por varios laboratorios.

A partir de la desviación estándar de la repetibilidad ( $\sigma$  o  $s_r$ ) es útil calcular el límite de repetibilidad "r", el cual le permite al analista decidir si es significativa la diferencia entre análisis duplicados de una muestra, realizados en condiciones de repetibilidad.

A partir de la desviación estándar de la reproducibilidad ( $\sigma$  o  $s_R$ ) es útil calcular el límite de reproducibilidad "R", el cual le permite al analista decidir si es significativa la

diferencia entre análisis duplicados de una muestra, realizados en condiciones de reproducibilidad.<sup>28</sup>

Por el hecho de estar sujeta a consideraciones adicionales de efectos fuera del alcance de un ensayo de colaboración, la desviación estándar de reproducibilidad representa una estimación de trabajo de la incertidumbre de medición. Esto es a condición de que: el sesgo del laboratorio, medido sobre materiales adecuados, sea pequeño con respecto a la desviación estándar de reproducibilidad; que la precisión de repetibilidad interna sea comparable a la repetibilidad del método de referencia; y que la precisión intermedia del laboratorio no sea mayor que la desviación estándar de reproducibilidad publicada.<sup>28</sup>

#### Precisión intermedia

Se obtiene cuando dentro de un laboratorio se varían uno o más factores entre cada uno de los ensayos. Hay diferentes tipos de precisión intermedia dependiendo de los factores que se varíen.<sup>31</sup>

#### Sesgo

Diferencia entre el valor promedio de la muestra y el valor considerado como verdadero. Valor estimado de un error sistemático.<sup>32</sup>

#### Incertidumbre

Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al analito.<sup>25</sup>

### **III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Un laboratorio de ensayo debe evaluar el desempeño de métodos no normalizados, métodos diseñados y/o desarrollados por el laboratorio, métodos normalizados usados fuera de su alcance propuesto y ampliaciones y modificaciones de métodos normalizados para confirmar que los métodos se ajustan al uso propuesto. La evaluación debe ser tan extensiva como sea necesario para satisfacer las necesidades de la aplicación o del campo de aplicación dado.

En México existe la Norma Oficial Mexicana NOM-117-SSA1-1994, en la que se describe el método para la determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica, pero este método requiere tiempos largo de preparación de la muestra, además que durante la preparación de la muestra puede haber pérdida de arsénico y no se garantiza una digestión completa de la muestra. Es por ésta razón que surge la necesidad de proponer un método analítico para determinar arsénico en agua utilizando equipos como el horno de microondas. Así que se debe evaluar el desempeño estadístico del método propuesto para demostrar satisface las necesidades del uso propuesto.

### **IV. OBJETIVO**

Demostrar que el método propuesto para la determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica cumple con los criterios de aceptación para cada parámetro de desempeño.

### **V. HIPÓTESIS**

El método propuesto para la determinación de arsénico en agua cumple con los criterios de aceptación propuestos para la evaluación estadística del desempeño de métodos analíticos.

## VI. MÉTODOS

### Procedimiento analítico

Las muestras incoloras, transparentes e inodoras y de una sola fase, pueden analizarse directamente por espectrometría de absorción atómica sin digestión.

Para esto adicionar a 100 mL de muestra, 1 mL de ácido nítrico concentrado, en el caso de que no se observe un precipitado proseguir con el método A, en caso de observar precipitado proseguir con el método B.

#### Método A

Preparación de curva de calibración:

1. Colocar con una micropipeta en matraces volumétricos de 100 mL las alícuotas correspondientes de la solución de trabajo de arsénico de 1  $\mu\text{g/mL}$  (ver la preparación en anexo 1) de acuerdo al cuadro 6.
2. Adicionar 5 mL de HCl concentrado y 5 mL de la solución de yoduro de potasio al 5% (ver preparaciones en anexo 1) y dejar reposar dentro de la campana de extracción durante 10 minutos
3. Aforar con ácido clorhídrico al 10 % (ver preparación en anexo 1).

**Cuadro 6.** Curva de calibración

Muestra	$\mu\text{L}$ de solución de trabajo	Concentración en $\mu\text{g/L}$ (ppb)
Blanco	0	0
Punto 1	300	3
Punto 2	500	5
Punto 3	1000	10
Punto 4	1500	15
Punto 5	2000	20

---

### Preparación de las muestras

1. Colocar 30 mL de la muestra en un matraz volumétrico de 50 mL.
2. Adicionar 5 mL de HCl concentrado y 5 mL de la solución de yoduro de potasio al 5% y dejar reposar dentro de la campana de extracción durante 10 minutos.
3. Aforar con ácido clorhídrico al 10 %.

### Lectura por espectrometría de absorción atómica de flama por generación de hidruros.

1. Encender el espectrómetro de absorción atómica y la bomba de generación de hidruros.
2. Abrir el software *SOLAAR* desde el equipo de cómputo.
3. Encender la lámpara de cátodo hueco de arsénico y la lámpara de deuterio treinta minutos antes de iniciar el análisis.
4. Abrir la “biblioteca de métodos” y hacer doble clic en la metodología pre-cargada para la determinación de arsénico, donde se despliega una ventana en donde se elegirán los parámetros adecuados para la determinación de arsénico en agua. Se elegirán como se indica en el cuadro 7. Y se oprime aceptar.
5. Se coloca la celda de cuarzo en forma de “T”; y se saca de la línea del quemador.
6. Se enciende el quemador y se oprime el ícono optimización de flama; para posteriormente realizar una configuración óptica.
7. Se coloca la celda en la montura en el paso del haz de luz y optimiza la celda “T” oprimiendo la opción “optimización de celda”: donde se ajusta la profundidad y la rotación del quemador de manera que se consiga la menor absorción posible. Una vez logrado se oprime “comprobar celda” verificando que el porcentaje sea mayor al 70% y se acepta.
8. Se realiza un “autocero”.
9. Se colocan los reactivos en la bomba peristáltica de la siguiente manera: se inserta la manguera del canal reductor en el contenedor de la solución de borohidruro de sodio al 1%, la del canal ácido en el contenedor de ácido clorhídrico al 50%, la de muestra se coloca en un envase que contenga agua

grado cromatográfico y la del canal de desechos se conecta a un contenedor donde se colecten los residuos.

10. Se oprime el ícono iniciar bomba y se deja fluyan todas las soluciones por los canales durante diez minutos.

11. Oprimir el ícono autocero.

12. Iniciar el análisis seleccionando el ícono iniciar análisis.

**Cuadro 7.** Parámetros para la determinación de arsénico

<b>Pestaña</b>	<b>Parámetro</b>	<b>Valor , magnitud u opción</b>
Secuencia	Identificación de muestras	Se elije el número de muestras a analizar y se nombran cada una de ellas. El orden de la secuencia es el siguiente: Calibración, blanco de muestra, recuperación y posteriormente las muestras problema, alternando entre cada diez muestras una recuperación
	Espectrómetro	Modo de medición
	Número de muestras	3
	Tiempo de medición muestra	4 segundos
	Longitud de onda	193.7 nm
	Corrector de fondo	En línea
Vapor/SFI	Modo de vapor	Calentamiento / flama
	Flujo de acetileno	1.0 L/min
	Kit de vapor	VP 100
	Tiempo de toma de muestra	50 segundos
	Flujo de gas acarreador	100 mL/ min
	Velocidad de la bomba	40 RPM
Calibración	Método	Ajuste normal/lineal, mínimos cuadrados
	Concentración	µg /L
	Estándares	6
	Descripción de estándares	Se describen las concentraciones de cada punto de calibración
	Aceptación de r	0.995

---

## Cálculo de concentraciones

El software del instrumento emite una hoja de resultados con las concentraciones interpoladas en la curva de calibración y la concentración final se calcula con la siguiente fórmula:

$$C_f = 1.6 (C_i - C_{bm})$$

Dónde:

1.6= Constante equivalente al inverso de las diluciones

C<sub>f</sub>= concentración de la muestra en µg /L

C<sub>i</sub>= concentración de la muestra en µg /L (lectura dada por el instrumento)

C<sub>bm</sub>=concentración del blanco de muestra en µg /L (lectura dada por el instrumento)

## Método B

### Preparación de la curva de calibración

En un vaso de digestión de 75 mL colocar 30 mL de agua grado cromatográfico, 5 mL de ácido nítrico concentrado y fortificar como se muestra en el cuadro 6 con la solución de trabajo de arsénico de 1 µg/mL y cerrar los tubos con la estación de taponado (*capping station*).

### Preparación de las muestras

En un tubo de digestión de 75 mL colocar 30 mL de muestra y 5 mL de ácido nítrico concentrado y cerrar todos los tubos con la estación de taponado.

### Digestión de curva de calibración y muestras

1. Colocar los tubos de digestión dentro de las chaquetas en el carrusel del horno microondas. Se inicia la digestión con los programas de digestión (cuadros 8, 9 y 10) dependiendo del número de tubos.



**Cuadro 8.** 8 Tubos programa de calentamiento

Etapa	Potencia máxima	% Potencia	Tiempo (min)	Presión (psi)	Temperatura (°C)	Enfriamiento (min)
1	1200 W	60	10:00	-	170	10:00

**Cuadro 9.** 16 Tubos programa de calentamiento

Etapa	Potencia máxima	% Potencia	Tiempo (min)	Presión (psi)	Temperatura (°C)	Enfriamiento (min)
1	1200 W	80	10:00	-	170	10:00

**Cuadro 10.** 24 Tubos programa de calentamiento

Etapa	Potencia máxima	% Potencia	Tiempo (min)	Presión (psi)	Temperatura (°C)	Enfriamiento (min)
1	1200 W	100	10:00	-	170	10:00

2. Se desfogan los tubos en la campana de extracción con la ayuda de la estación de taponado.
3. Se colocan las muestras de la curva de calibración ya digerida en matraces aforados de 100 mL y las muestras problema en matraces aforados de 50 mL.
4. Se afora cada matraz con ácido clorhídrico al 10 %.
5. Se realiza la lectura por espectrometría de absorción atómica de flama por generador de hidruros como se indicó en el método A.

Cálculo de las concentraciones

El software del instrumento emite una hoja de resultados con las concentraciones interpoladas en la curva de calibración y la concentración final se calcula de la siguiente

fórmula:

$$Cf = 1.6 (Ci - Cbm)$$

Dónde:

1.6= Constante equivalente al inverso de las diluciones

Cf= concentración de la muestra en  $\mu\text{g} / \text{L}$

Ci= concentración de la muestra en  $\text{mg} / \text{L}$  (lectura dada por el instrumento)

C<sub>bm</sub>=concentración del blanco de muestra en  $\text{mg} / \text{L}$  (lectura dada por el instrumento)

## Procedimiento de evaluación estadística

En el cuadro 11 se describe en diseño estadístico para evaluar cada uno de los parámetros de desempeño del método.

**Cuadro 11.** Procedimiento para la evaluación del desempeño estadístico del método

Parámetro	Diseño de evaluación
Determinación del efecto de digestión en las soluciones de referencia	Construcción de dos curvas de calibración: en la primera las soluciones de referencia no tienen digestión y en la segunda sí. En ambas curvas las soluciones de referencia tienen concentraciones equivalentes. Se comparan las absorbancias y se determina el efecto de la digestión en las soluciones de referencia. <sup>23</sup>
Recuperación	<p>Realización del análisis de 10 muestras fortificadas a las siguientes concentraciones: 3, 5, 7, 9, 10,11, 13, 15, 17 y 20 µg/L, éstas se preparan y analizan en tres días diferentes y no se realiza proceso de digestión.</p> <p>El experimento anterior se repite con la diferencia de que estas muestras sí tienen proceso de digestión y se realiza el cálculo de los porcentajes de recuperación.<sup>28</sup></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Xm</li> <li>- s</li> <li>- CV%</li> <li>- Porcentaje de recuperación (% R)</li> </ul> <p>Se realiza un análisis de varianza de un factor y un post hoc de tukey en el programa SPSS Versión 19.</p>
Sesgo	<p>Análisis de 10 muestras a una concentración 10 µg/L.<sup>29</sup></p> <p>se calcula:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Xm</li> <li>- S</li> <li>-Valor de t</li> </ul>
Repetibilidad	<p>Análisis de 30 muestras a una concentración de 10 µg/L, se calcula:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Xm</li> <li>- s</li> <li>- CV%</li> </ul> <p>-Cálculo del CV de Horwitz con la ecuación :</p> $\%CV = 2^{(1-0.5 \log c)}$ <p>Donde c = la concentración del mensurado analizado<sup>28, 33</sup></p>

Parámetro	Diseño de evaluación
Precisión intermedia	<p>Análisis de 20 muestras a una concentración de 3 µg/L, después de un mes se leen otras 20 muestras a una concentración de 10 µg/L y al siguiente mes se analizan otras 20 muestras a una concentración de 30 µg/L.</p> <p>Se calcula con los datos obtenidos:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\bar{X}_m</math></li> <li>- <math>s</math></li> </ul> <p>Con los datos anteriores se construye un gráfico de concentración contra desviación estándar.</p> <p>Se obtiene la ecuación que mejor describa el comportamiento del gráfico</p> <p>-Se calcula el valor corregido de la precisión sustituyendo el valor de 10 µg/L (punto medio de la curva) en la ecuación de precisión intermedia.<sup>28, 29, 33</sup></p>
Límite teórico de detección y límite práctico de detección (LTD y LTC)	<p>Para la evaluación del límite teórico de detección y el límite teórico de cuantificación se analizaron 10 blancos de muestra.<sup>28, 31</sup></p> <p>Se calcularon ambos límites como sigue:</p> $LTD = \bar{0} + 3S \quad \text{y} \quad LTC = \bar{0} + 10S$ <p>Donde:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\bar{0}</math> = Valor medio de las muestras blanco</li> <li><math>S</math> = Desviación estándar</li> </ul>
Límite teórico de cuantificación y límite práctico de cuantificación (LPD y LPC)	<p>Para determinar el LPD y el LPC se analizaron 10 muestras al 50 % de la concentración del primer punto de la curva de calibración (1.5 µg/L) y sucesivamente se analizaron 10 muestras al 50 % de la concentración analizada inicialmente (0.75 µg/L).<sup>28, 29</sup></p> <p>Se calcula:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\bar{X}_m</math> de la concentración</li> <li>- <math>S</math> de concentración</li> <li>- %CV de concentración</li> <li>- <math>\bar{X}_m</math> de %R</li> </ul>

Parámetro	Diseño de evaluación
Linealidad	<p>Realización un gráfico de concentración versus respuesta, que se conoce como función respuesta. Éste gráfico se construye con las lecturas de tres curvas de calibración realizadas en tres días.</p> <p>Luego de realizar el grafico:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Obtener la ecuación lineal de la recta</li> <li>-Obtener el valor de <math>r^2</math></li> <li>-A través de un análisis de regresión en Excel obtener los valores de <math>F^{29}</math></li> </ul>
Robustez	Se aplica el test de Youden Steiner <sup>29</sup>
Sensibilidad	<p>De las pendientes de las curvas de calibración calcular: <sup>23</sup></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>X_m</math></li> <li>- s</li> <li>- CV%</li> </ul>
Incertidumbre	<p>Análisis de tres curvas de calibración conforme a la guía Eurachem <sup>31, 34, 35</sup> para el cálculo de incertidumbre, al resultado sumarle el resultado de precisión intermedia.</p>

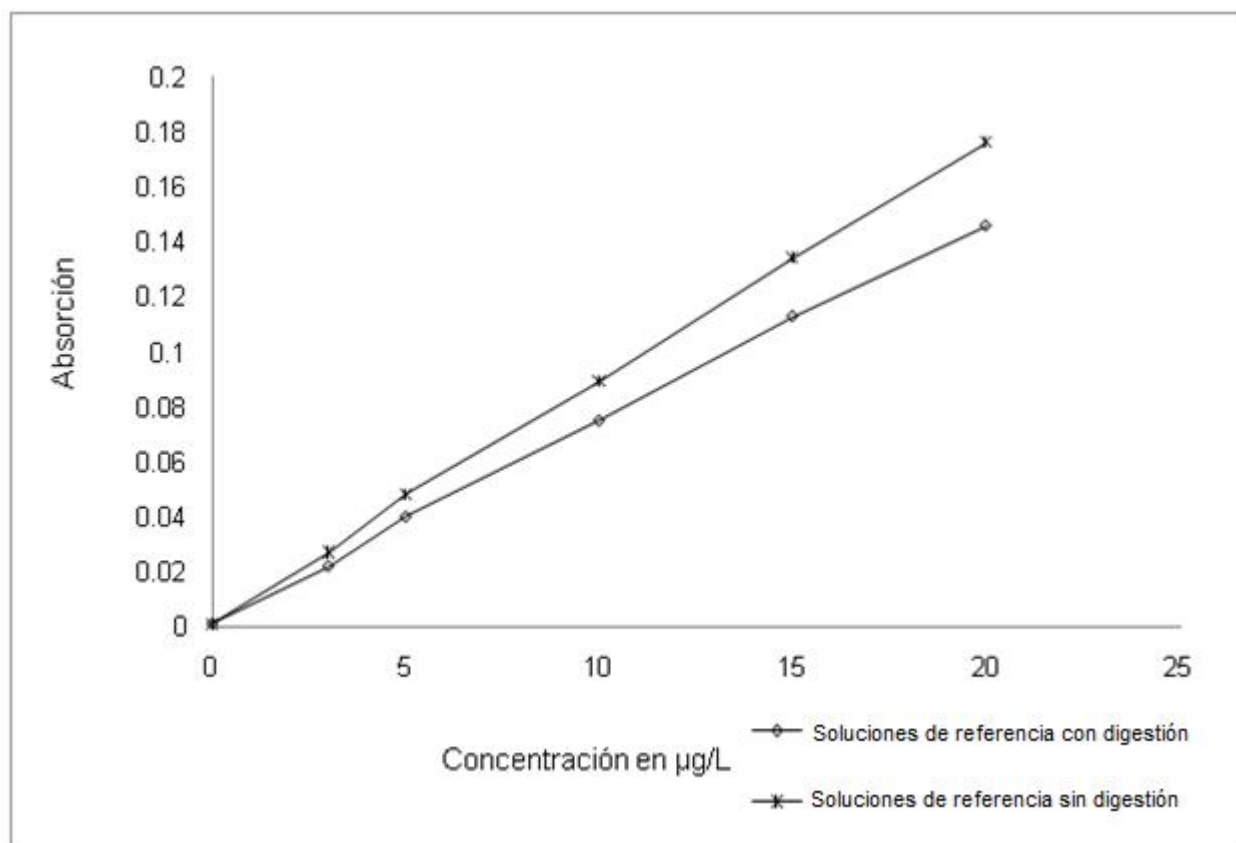
$X_m$ : media, s: desviación estándar, CV: coeficiente de variación.

## VII. RESULTADOS

### Determinación del efecto de la digestión en las soluciones de referencia de la curva de calibración

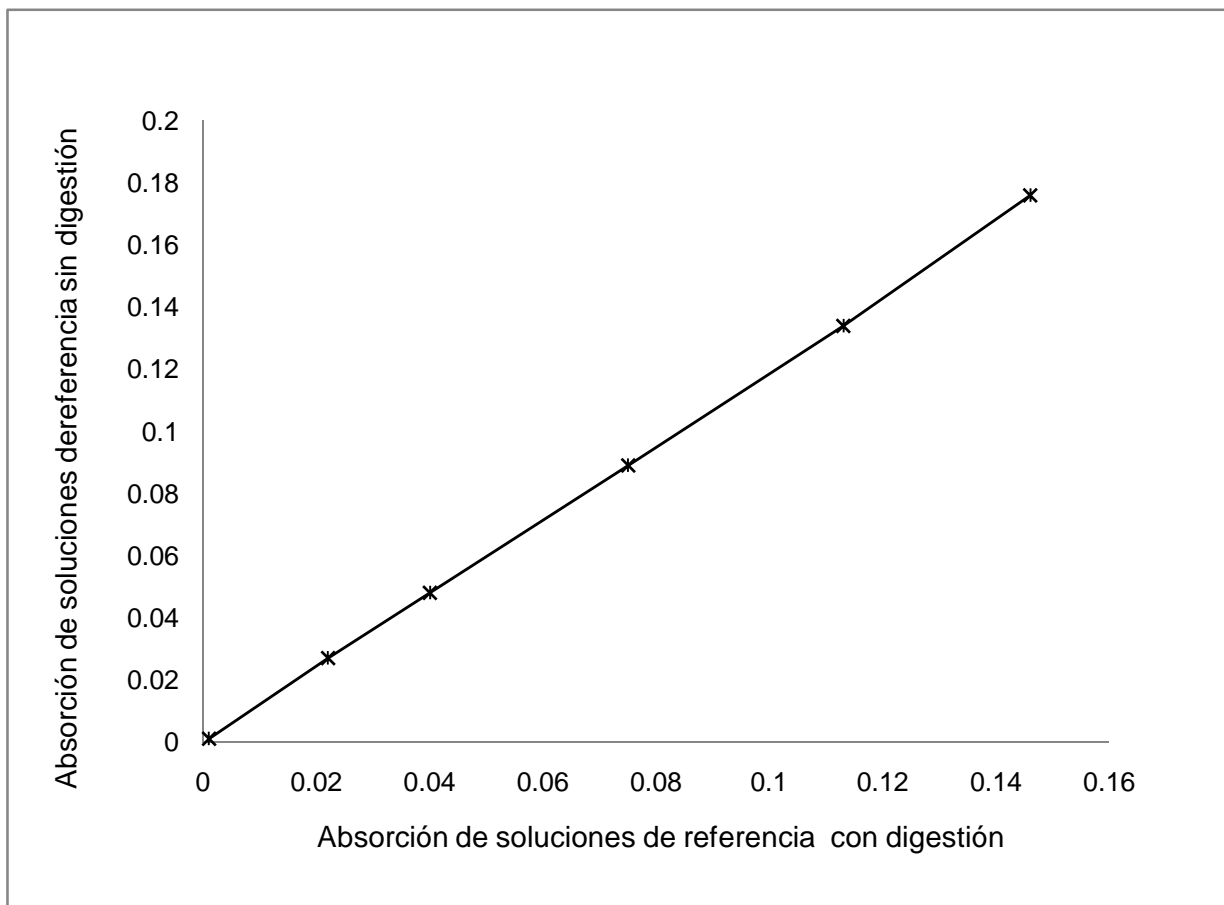
Los resultados obtenidos de los ensayos para determinar el efecto de la digestión en las soluciones de referencia de la curva de calibración se muestran en las figuras 5 y 6.

En la figura 5 se ilustra el efecto de la digestión para lo que se grafica la curva de concentración de soluciones de referencia con digestión contra absorción y concentración de las soluciones de referencia sin digestión contra absorción.



**Figura 5.** Efecto de la digestión de las soluciones de referencia de arsénico.

A cada concentración le corresponde dos absorciones: sin digestión y con digestión. Estas se pueden relacionar como que ilustra en la figura 6. Obteniendo para la curva de esta figura la ecuación  $y = 1.197X - 0.00009$ .



**Figura 6.** Comparación de absorciones de las soluciones de referencia con digestión y sin digestión.

### Recuperación

Los porcentajes de recuperación se reportan en los cuadros 12 y 13 tanto para las muestras sin proceso de digestión tanto como para las que si presentan proceso de digestión respectivamente. Podemos notar que para ambos ensayos el promedio de porcentaje de recuperación son muy próximos al 100%.

**Cuadro 12.** Porcentajes de recuperación obtenidos de muestras sin proceso de digestión

Concentración $\mu\text{g/L}$	% Recuperación Día 1	% Recuperación Día 2	% Recuperación Día 3
3	103.3	103.3	103.3
5	104.0	102.0	108.0
7	102.9	104.3	102.9
9	102.2	103.3	102.2
10	104.0	103.0	104.0
11	106.4	105.5	101.8
13	100.8	103.8	102.3
15	101.3	104.0	104.7
17	101.8	101.8	104.1
20	100.0	102.0	103.0
Xm	102.7	103.3	103.6
s	1.9	1.2	1.8
CV	1.8	1.1	1.7

Xm: media, s: desviación estándar, CV: coeficiente de variación.



**Cuadro 13** .Porcentajes de recuperación obtenidos de muestras con proceso de digestión

Concentración $\mu\text{g/L}$	% Recuperación Día 1	% Recuperación Día 2	% Recuperación Día 3
3	97	107	97
5	102	96	98
7	104	101	100
9	94	102	101
10	104	104	105
11	106	104	106
13	101	98	101
15	103	101	99
17	102	102	108
20	100	99	104
Xm	101.2	101.5	101.8
s	3.6	3.0	3.7
CV	3.6	3.0	3.6

Xm: media, s: desviación estándar, CV: coeficiente de variación

## Sesgo

Para un valor asignado a 10 muestras de referencia de 10  $\mu\text{g/L}$  de arsénico; los resultados obtenidos mediante el análisis sin proceso de digestión se encuentran en el cuadro 14.

**Cuadro 14.** Resultados de la medición del sesgo.

Lectura	$\mu\text{g/L}$	Sesgo
1	11.0	1.0
2	11.1	1.1
3	10.9	0.9
4	10.2	0.2
5	10.9	0.9
6	10.1	0.1
7	10.4	0.4
8	10.9	0.9
9	11.0	1.0
10	10.8	0.8
$X_m$	10.7	
s	0.36	
t calc	0.643	

$X_m$ : media, s: desviación estándar, t calc: t calculada.

## Repetibilidad

De las 30 muestras que se analizaron sin proceso de digestión a la concentración teórica de 10 µg/L se llevó a cabo el cálculo del coeficiente de variación para determinar la repetibilidad del método analítico. Según Horwitz en la determinación de cualquier tipo de muestra, la repetibilidad del método analítico, se considera aceptable cuando su coeficiente de variación experimental es menor a ½ del coeficiente de variación obtenido al aplicar la ecuación:  $\% CV = 2^{(1-0.5 \log c)}$ , en donde c es la concentración obtenida expresada en g/mL.<sup>35</sup> De acuerdo a esto, el coeficiente de variación obtenido fue de 1.59% y el cálculo de Horwitz de 11.31%.

## Precisión intermedia

Utilizando la misma ecuación de Horwitz, pero aplicado a cada concentración para establecer la precisión intermedia, se considera aceptable cuando su coeficiente de variación experimental es menor a 2/3 del coeficiente de variación obtenido.<sup>33</sup> De acuerdo a esto, se encontró que todas las mediciones son menores a los cálculos realizados (cuadro 15).

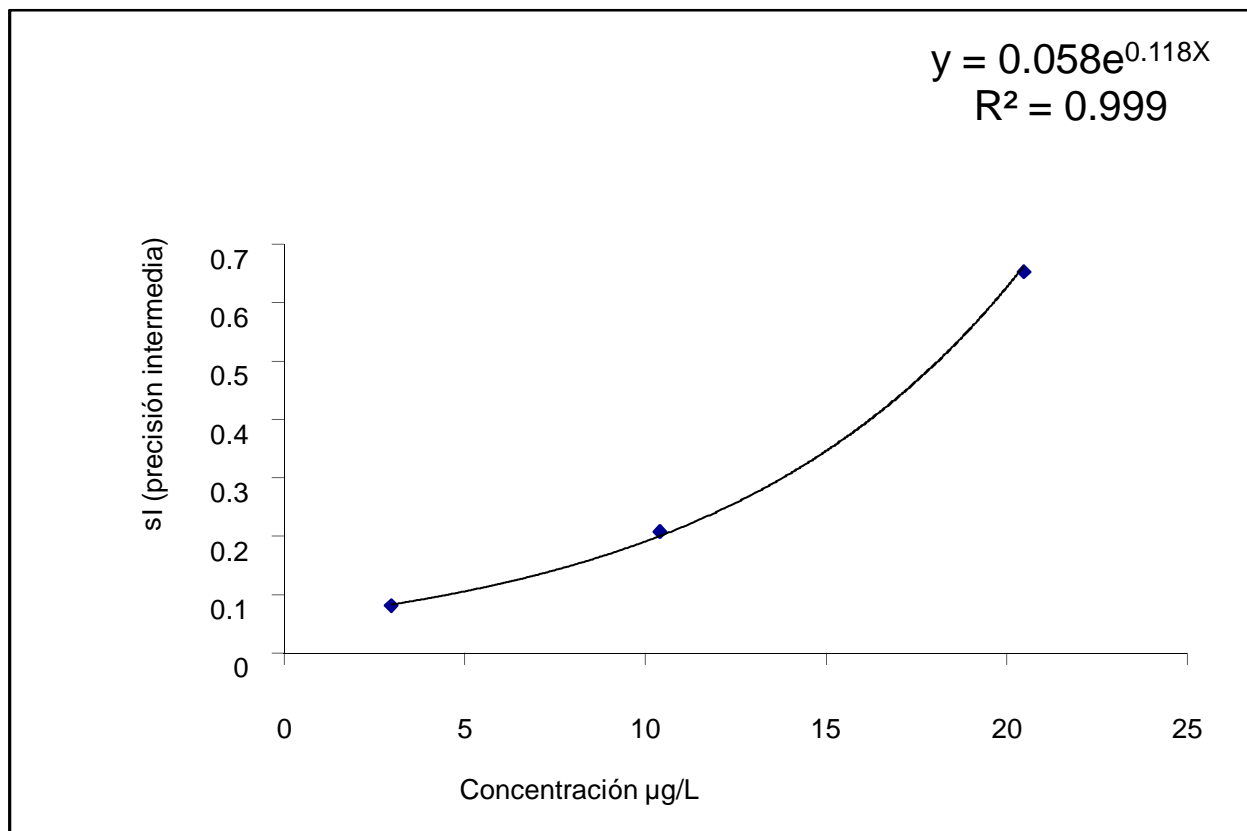
**Cuadro 15.** Resultados de precisión intermedia para 3 concentraciones diferentes

Concentración en µg/L	s	Xm	%CV Experimental	%CV Horwitz	2/3 % CV Horwitz
3	0.0813	2.96	2.746	13.56	9.04
10	0.2075	10.39	1.997	11.31	7.54
20	0.6524	20.46	3.189	10.19	6.79

Xm: media, s: desviación estándar, CV: coeficiente de variación.

Al realizar el gráfico de precisión intermedia utilizando la concentración contra desviación estándar con los resultados del precisión intermedia obtenemos el gráfico

de precisión intermedia (figura 7), observándose que el comportamiento exponencial es el que describe su mejor ajuste ( $r^2 = 0.999$ ).



**Figura 7.** Gráfico de precisión intermedia

De la ecuación exponencial de la recta:  $y = 0,058 e^{0.118X}$ , se calcula el valor de Y para  $X=10$ , por lo tanto la precisión intermedia es igual a 0.191.

### **Límite teórico de detección (LTD) y Límite teórico de cuantificación (LTC)**

Para la evaluación del límite teórico de detección y el límite teórico de cuantificación se analizaron 10 blancos encontrándose como valor promedio  $0.05 \mu\text{g/L}$  y desviación estándar  $0.097$ , con LTD =  $0.342 \mu\text{g/L}$  y LTC  $1.022 \mu\text{g/L}$ .

---

**Límite práctico de detección (LPD) y Límite práctico de cuantificación (LPC)**

Para determinar el LPD y el LPC se analizaron 10 muestras al 50 % de la concentración del primer punto de la curva de calibración (1.5  $\mu\text{g/L}$ ) y sucesivamente se analizaron 10 muestras al 50 % de la concentración analizada inicialmente equivalente a 0.75  $\mu\text{g/L}$ .

(Cuadro 16)

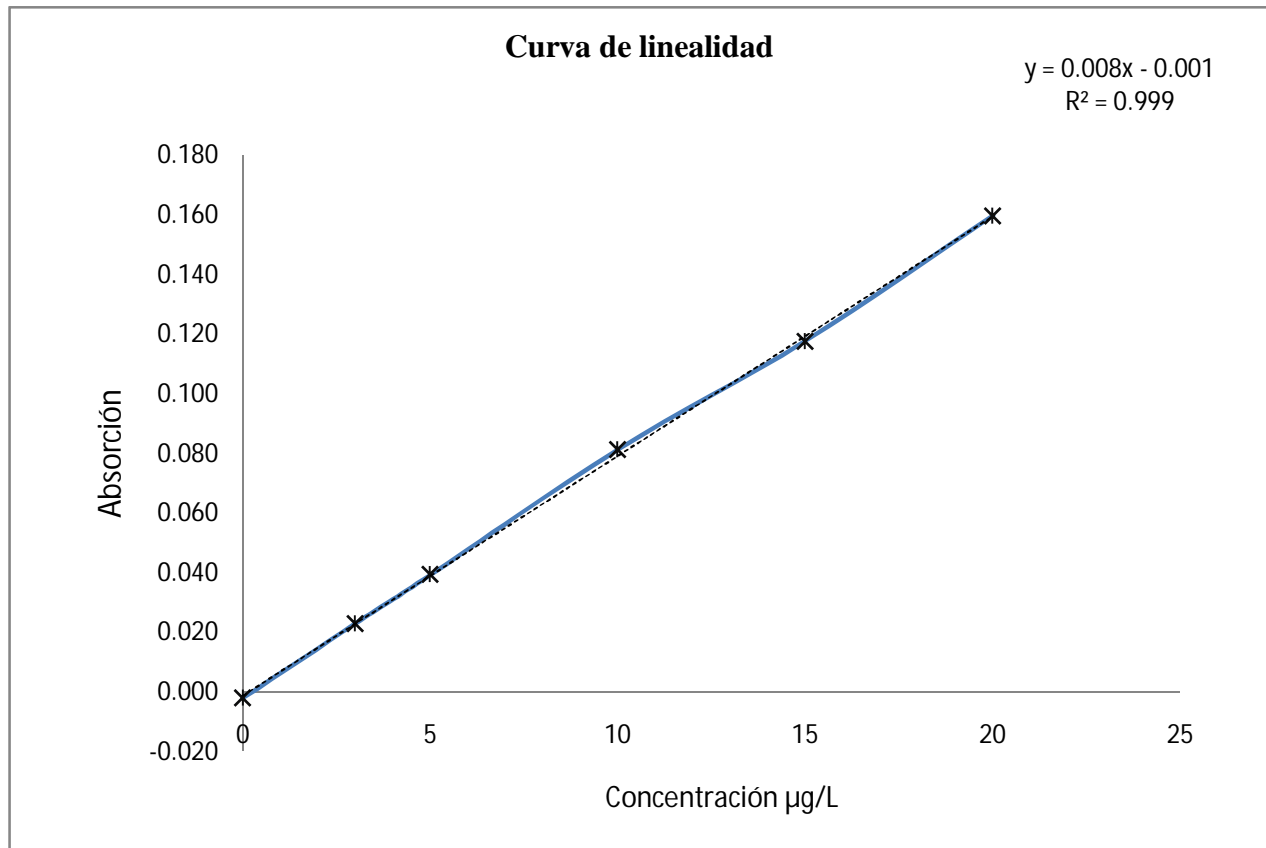
**Cuadro 16.** Resultados de LPC y LPD

Lectura	LPC $\mu\text{g/L}$	LPD $\mu\text{g/L}$
Xm	1.680	0.640
s	0.092	0.084
%CV	5.47	13.18

Xm: media, s: desviación estándar, CV: coeficiente de variación

## Linealidad

La curva obtenida sigue una línea recta con un valor de  $r = 0.999$  y  $r^2 = 0.999$ ,  $p < 0.0001$  (figura 8)



**Figura 8.** Curva de linealidad

## Robustez

Para esta determinación se aplicó el Test de Youden y Steiner; el cuadro 17 muestra los resultados.

**Cuadro 17.** Comparación de variables por el método Youden y Steiner

Variable	Resultado de la comparación
Tiempo de estabilización del equipo	Robusto
Flujo de nitrógeno de arrastre	Robusto
Concentración de NaBH <sub>4</sub>	No robusto
Tiempo de toma de lectura	No robusto
Velocidad de la bomba	Robusto
Marca NaBH <sub>4</sub>	Robusto
Marca de NaOH	Robusto

## Sensibilidad

De las pendientes de las curvas de calibración realizadas en la validación se obtiene una media de las pendientes de 7.64.

## Incertidumbre

Incertidumbre estándar aportada por los resultados obtenidos de la curva de calibración:

$$u (ci) = 0.186 \mu\text{g/L}$$

Incertidumbre estándar aportada por los resultados de precisión intermedia:

$$u (sl) = 0.191 \mu\text{g/L}$$

Incertidumbre combinada que es resultado de la combinación de las contribuciones de todas las fuentes es la incertidumbre estándar combinada  $u_c$ .

$$u_c = 0.563 \mu\text{g/L}$$

Para el caso de la incertidumbre expandida tenemos que para un factor de cobertura  $K=2$ :

$$U = \text{concentración en } \mu\text{g/L} \pm 1.12 \mu\text{g/L}$$



## VIII. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

La evaluación estadística de los métodos analíticos, como parte de la garantía de calidad, permite demostrar que los resultados obtenidos cumplen con los parámetros de calidad establecidos. En este trabajo se llevó a cabo esta evaluación en un método para la detección de arsénico en agua que tiene algunas variantes con lo estipulado en la NOM-117-SSA1-1994.<sup>21</sup>

Como una primera parte de la evaluación en, la ecuación de la recta  $y = 1.197x - 0,00009$  del gráfico de la figura 6: comparación de absorciones de las soluciones de referencia con digestión y sin digestión; observamos que las absorciones de las soluciones de referencia sin digestión son 1.197 veces mayores a los que sí tienen digestión, al respecto, en comparación con un estudio realizado para estandarizar una metodología de cuantificación de arsénico por espectrometría de absorción atómica, en donde se obtuvo 1.145 de pendiente de la ecuación de la recta<sup>23</sup>; podemos notar que son similares las pendientes y que la diferencia que existe en las absorciones puede deberse a la preparación de las muestras, porque los patrones están preparados como As<sup>+5</sup> y después de la digestión continúan igual. De esto se concluye que no es necesaria la digestión en los estándares de calibración.

Los porcentajes de recuperación obtenidos en ambos ensayos son muy próximos al 100%, y son no estadísticamente significativos, razón por la cual podemos afirmar que se pueden procesar muestras para el análisis de arsénico en agua tanto realizando digestión en el caso de que sea necesario y no realizando este proceso cuando no se necesite, ya que la determinación de arsénico total requiere que todo el arsénico inorgánico se encuentre en estado As<sup>+3</sup>. Todas las formas de arsénico orgánico son primero oxidadas por digestión ácida a As<sup>+5</sup> cuando se realiza digestión asistida por horno microondas y posteriormente se reduce a As<sup>3+</sup>.<sup>22</sup> Cuando no se realiza digestión por horno de microondas se reduce el As<sup>5+</sup> a As<sup>3+</sup> mediante el uso de yoduro de potasio.

---

La digestión asistida por microondas es utilizada para la digestión rápida de muestras de agua y de tejidos biológicos y minerales.<sup>1</sup> Gracias a este proceso no hay pérdidas de arsénico ya que se realiza mediante un sistema cerrado en el que los tubos de PFA (polifluoroalcoxi-etileno) que contienen las muestras, están diseñados para liberar la presión y no dejar escapar el mensurado de la muestra (autoventeado), tolerando altas presiones generadas por altas temperaturas y por el proceso de digestión.

En términos de exactitud se distinguen los dos componentes abordados: precisión y sesgo; la precisión se manejó en términos de repetibilidad y precisión intermedia.

Puesto que el sesgo representa una diferencia sistemática importante en relación al valor de referencia aceptado, se refleja en un mayor valor del sesgo, recordando que cuanto más pequeño es el sesgo, mayor veracidad indica el método.<sup>29</sup> En este sentido, de las 10 lecturas realizadas el valor de  $t$  calculado (0.642) es menor al valor de  $t$  crítico (2.262); es decir no hay diferencia estadísticamente significativa.

Los valores calculados con la ecuación de Horwitz son límites razonables de variabilidad que permiten comparar y calificar la repetibilidad de cualquier método analítico, en función de la concentración de analito determinado en una muestra.<sup>33</sup> En el caso de este trabajo, el coeficiente de variación experimental es menor al coeficiente de variación de Horwitz por lo que la repetibilidad es satisfactoria para el método analítico. Conociendo que hay casos en los que se ha reportado para concentraciones de 10  $\mu\text{g/L}$  con CV de 4.7% en condiciones de repetibilidad<sup>36</sup>; mientras el CV para 10  $\mu\text{g/L}$  es de 1.59% en este ensayo, por lo que está muy por debajo de lo reportado, indicando que es un método preciso.

Con relación a la precisión intermedia podemos concluir que el método analítico cumple con ella ya que el porcentaje del CV experimental en cada uno de los ensayos no supera el valor calculado mediante la ecuación CV de Horwitz para precisión.<sup>33</sup>

Como criterio de aceptación para la robustez del método se considera que la diferencia entre el valor alto y el valor bajo sea superior a  $\sqrt{2}$  de la desviación estándar de la precisión intermedia del método ( $S$ ), es decir:  $(X-x) < \sqrt{2} S$ . De la prueba realizada encontramos que en cuanto a robustez, el método es sensible a los cambios en la concentración del agente reductor ( $\text{NaBH}_4$ ) y al tiempo de toma de lectura, ya que son mayores a 0.270 que es el valor límite del criterio de aceptación; por lo tanto las variables sensibles no deberán modificarse y se deberá mantener el valor nominal establecido en el método para dicha condición.

Mediante la experiencia adquirida con la práctica en términos de sensibilidad sabemos que mientras más próxima al eje de las  $Y$  este la recta, significa que a ligeros cambios en las concentraciones esperadas habrá grandes variaciones en los resultados de las lecturas observadas. En este caso el método tiene una buena sensibilidad (7.64) ya que con variaciones pequeñas en la concentración se refleja de manera evidente el cambio en la señal (absorción), haciendo posible la fácil diferenciación entre cambios de concentración. Es decir cuando la concentración aumenta en una unidad la absorción se incrementa a razón de 7.64 veces.

Finalmente, la precisión intermedia y la incertidumbre están relacionadas entre sí ya que la incertidumbre debe considerar todas las fuentes de variabilidad que afecten a los resultados. Por tanto, podemos afirmar que la precisión intermedia es un componente muy importante de la incertidumbre. Sin embargo, la incertidumbre siempre es mayor que la precisión intermedia ya que la incertidumbre también debe incluir como mínimo un término asociado a verificar que el método analítico no tiene un error sistemático, es decir, asociado a la verificación de la trazabilidad.<sup>37</sup> Para este método, la incertidumbre expandida  $U$  es igual a 1.12  $\mu\text{g/L}$  para una concentración de 10  $\mu\text{g/L}$ ; al respecto hay un reporte de un ensayo para determinar arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica en el que la incertidumbre expandida es para una concentración de 7.50  $\mu\text{g/L}$  de 0.91  $\mu\text{g/L}$ <sup>23</sup>; lo que indica que el método evaluado es preciso ya que estamos hablando de 1.12  $\mu\text{g/L}$  de arsénico, siendo que el límite máximo permitido en agua es de: 0.025  $\text{mg/L}$  (25  $\mu\text{g/L}$ ) de arsénico<sup>5</sup>. Por lo que la incertidumbre es una

cantidad muy pequeña en comparación con el límite máximo permitido de arsénico en agua.

## **IX. CONCLUSIÓN**

La evaluación estadística del desempeño del método analítico propuesto para la determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica demuestra que el método es capaz de dar resultados seguros y confiables en cada una de sus mediciones, ya que en cada uno de los parámetros evaluados cumple con los criterios de aceptación. Es un método sensible y con límites de detección y cuantificación muy bajos que permiten detectar trazas de arsénico en agua. Además de que combina la espectrometría de absorción atómica con técnicas como los sistemas cerrados de digestión por horno de microondas que le proporcionan mayor confiabilidad al método. Logrando de esta manera demostrar que el método propuesto puede sustituir al método normalizado para la determinación de arsénico en agua descrito en la NOM-117-SSA1-1994.

---

## X. ANEXOS

### Anexo 1. Preparación de soluciones

Solución de trabajo de arsénico: A partir de la solución estándar de 1000 µg/mL, tomar una alícuota de 50 µL con una micropipeta y colocarla en un matraz aforado de 50 mL y aforar con agua grado cromatográfico, ésta solución tiene una concentración de 1 µg/mL.

Solución de yoduro de potasio al 5%: Se pesan 5.0 g de ácido ascórbico y 5.0 g de yoduro de potasio y se colocan en un matraz volumétrico de 100 mL, se disuelven con agua grado cromatográfico y se afora.

Ácido clorhídrico al 10%: En un matraz volumétrico de 1000 mL colocar 100 mL de ácido clorhídrico concentrado y agregar 500 mL de agua grado cromatográfico, homogenizar y aforar con agua.

Ácido clorhídrico al 50%: Colocar 500 mL de ácido clorhídrico concentrado en matraz volumétrico de 1000 mL y aforar con agua grado cromatográfico.

Borohidruro de sodio al 1% estabilizado con hidróxido de sodio: Pesar 2.5 g de borohidruro de sodio y 1.25 g de hidróxido de sodio (0.5 %), colocarlos en un matraz volumétrico de 250 mL, agregar agua grado cromatográfico para disolver y aforar.

---

## XI. REFERENCIAS

1. Mazari HM. El agua como recurso. México: Instituto de Ecología UNAM, ¿Cómo ves?, No 54; 2003: 10-12.
2. Comisión Nacional del Agua. Estadísticas del agua en México; 2013.
3. Comisión Nacional del Agua. Atlas del agua en México; 2014.
4. Segura LMS, López AJ. Principios básicos de la contaminación ambiental: México, UAEM, 2003.
5. Diario Oficial de la Federación. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, Agua para uso y consumo humano-límites permisibles de Calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". 22- noviembre- 2000.
6. Ferrer AD. Intoxicación por metales; Anales SIS Navarra, 2003; 26(Supl1):141-153.
7. Carbonell AA, Burló EM, Mataix JJ. Arsénico en el sistema suelo-planta.España: Espagrafic; 2005.
8. World Health Organization. Arsenic in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality; 2003.
9. Smith HA, Lingas OE, Rahman M. Contamination of drinking water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency, Bulletin World Health Organization. 2000; 78(9).

10. Committee on Toxicology, Board on Environmental Studies and Toxicology, National Research Council. Arsenic in drinking water. Subcommittee to update the 1999 Arsenic in drinking water report; 1999.
11. Loyo LB, Mecanismos moleculares de los efectos biológicos del arsénico, Sección Externa de Toxicología. México: CINVESTAV-IPN. 2009;(3).
12. Mora DB, Sánchez PLC, Razo LM, et al. Presencia de arsénico y coliformes en agua potable del municipio de Tecuala, Nayarit, Rev. Int. Contam. Ambie. 2012; 28 (2):127-135
13. Alarcón HMT, Montenegro FI, Romero NP. Contenido de arsénico en agua potable del Valle de Guadiana; México, Ingeniería Hidráulica en México; 2001; 16(4): 63-70.
14. Gómez RVM, Alarcón HMT, López ND, et al. Dinámica de arsénico en el valle de Tabaloapa Aldama el Cuervo, en Chihuahua México, Rev. Latinoamericana de Recursos Naturales, 2010; 6(1): 21-31.
15. Caballero PU, Carrillo RJ, Gómez UM, et al, Presencia de arsénico en pozos y en cultivos en Oaxaca México, Agronomía Mesoamericana, 2010; 21(1): 177-184.
16. Armienta AM, Rodríguez R, Villaseñor G, et al. The role of arsenic-bearing rocks in groundwater pollution at Zimapán Valley, México. Environmental Geology; 2001, 40(4-5):571-572
17. Rubinson KA, Rubinson JF. Análisis instrumental. Madrid: Pearson Educación; 2001. 603 p.
18. Atomic absorption spectrometry, Methods Manual. Thermo Electron Spectroscopy. 2004; Issue 4

- 
19. Amador JH, Espectrometría óptica atómica. Temas de Ciencia y Tecnología. 2010; 14(41)3-10.
  20. Perkin Elmer. Recientes avances en la espectroscopía de absorción atómica, espectrometría de plasma (ICP-OES) y plasma-masas (ICP-MS) y sus aplicaciones en el área de alimentos, Dic. 2010.
  21. Diario Oficial de la Federación. Norma Oficial Mexicana NOM-117-SSA1-1994. Bienes y servicios. Método de prueba para la determinación de cadmio, arsénico, plomo, estaño, cobre, hierro, zinc y mercurio en alimentos, agua potable y agua purificada por espectrometría de absorción atómica. Junio 1995.
  22. Litter MI, Armienta MA, Farias SS, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. Iberoarsen, Argentina, 2009, 242 p.
  23. Camacho OM. Aplicación de una metodología para estandarizar y validar los ensayos de As, Cr, Hg y Na por espectrometría de absorción atómica en el laboratorio de química ambiental, Universidad Tecnológica de Pereira Colombia; 2008. 130 p.
  24. Medina JJ, Berrocal QJ. Validación de método analítico de valoración de naproxeno sódico 550 mg. tableta por cromatografía líquida de alta performance. Perú: Facultad de Farmacia y Bioquímica; 2008. 75 p.
  25. Centro Nacional de Metrología (CENAM)- empresa mexicana de acreditación (ema), Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de espectrometría de absorción atómica



- y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. México; abril 2008.
26. Organismo Argentino de Acreditación (OAA), Guía para validación de métodos de ensayo 2003.
  27. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis, Pure Appl. Chem.2002; 7(5): 835- 855.
  28. EURACHEM Working Group. The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guides to method validation and related topics. December 1998.
  29. Instituto de Salud Pública de Chile. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos. Santiago de Chile; 2010.
  30. Capability detection, part 2: Methodology in the linear calibration case; BS ISO corrigendum 2000 (Pt 2); 2007.
  31. Maroto SA. Incertidumbre en métodos analíticos de rutina. España: Universitat Rovira I Virgili; 2002.
  32. Oficina Internacional de Pesas y Medidas (BIPM); Guía de Vocabulario internacional de metrología. Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM), JCGM, 200:2008.
  33. Harris CD. Análisis químico cuantitativo.2a ed. Barcelona: Reverté; 2001. p. 894.
  34. Ellison SRL, Quantifying uncertainty in analytical measurement.2a ed. Francia: Eurachem; 2000.

35. Evaluation of measurement data. Guide to the expression of uncertainty in measurement., JCGM 100:2008.
36. Navoni JA, Olivera N, Lepori V. Optimización y validación metodológica de la cuantificación de arsénico por inyección en flujo. Generación de hidruros-espectrometría de absorción atómica (IF-GH-EAA) previa derivatización con L-cisteína, Acta Toxicol. Arg. 2009; 17(2): 48-54.
37. Maroto A, Boqué R, Riu J. et al, Incertidumbre y precisión. Tarragona, España: Departamento de Química Analítica y Química Orgánica