



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Químicas.

PEMEX Petroquímica.

Departamento de Control Químico

Complejo Petroquímico Independencia.

“Establecimiento de un método para determinar Arsénico en aguas residuales mediante Absorción Atómica Electrotérmica utilizando como modificadores de matriz $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$.”

TESIS

Que para obtener el grado de:

Lic. en Química

Presenta:

pQuím. Roberto Alfonso Rodríguez Vega.

Director de proyecto: M. I. Q. Marina González Vargas.

Asesor Interno: M. C. Leopoldo G. Castro Caballero.

Puebla, Pue., 2014

Agradecimientos

A las instituciones que aprobaron y permitieron el desarrollo de este trabajo

- Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
 - ✓ Facultad de Ciencias Químicas
- PEMEX Petroquímica
 - ✓ Departamento de Control Químico del Complejo Petroquímico Independencia

Por brindarme las facilidades necesarias para tener acceso a sus instalaciones, equipos y metodologías de trabajo durante mi formación académica básica, prácticas profesionales y desarrollo de tesis.

A los profesores integrantes de la comisión revisora y miembros del jurado

- M.C. Leopoldo Castro Caballero docente de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP, miembro del H. Consejo Universitario.
- M.C. Lidia Meléndez Balbuena, docente de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.
- M.E.C. Alejandra Castro Lino, Coordinadora del Área de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.

A la directora de tesis

- M.I.Q. Marina González Vargas, Ing. Diurno y especialista del Departamento de Control Químico del Complejo Petroquímico Independencia.

Por permitir el desarrollo de este trabajo dentro de instalaciones industriales de Petróleos Mexicanos, por su orientación, enseñanzas, sugerencias, confianza, apoyo incondicional y su valiosa amistad durante este tiempo.

Al asesor interno

- M.C. Leopoldo Castro Caballero.

Por los conocimientos compartidos durante mi estancia en la universidad y por su apoyo técnico y teórico en el desarrollo de este trabajo; por confiar en mi trabajo y sobre todo, por su valiosa amistad.

A mi familia

A mi papá, mamá y hermanas por todo su apoyo, paciencia, comprensión y cariño incondicional que mostraron durante mi estancia en la universidad. Gracias por sus buenos consejos y por no dejarme caer en los momentos que fueron difíciles.

A Carla S. Ruíz Ramírez y familia

Por su paciencia, compañía y apoyo incondicional durante mi preparación profesional, por creer en mí, brindarme consejos y darme palabras de aliento cuando el trabajo parecía difícil.

A mis amigos y colegas

A toda la generación de Químicos 2005 por compartir tantos momentos durante las clases, por su amistad, compañerismo y por permitirme crecer profesionalmente a su lado, de igual modo, a las generaciones con las que compartí clases y a mis amigos del laboratorio de Química Inorgánica del ICUAP, de quienes me llevo recuerdos gratificantes y especiales.

A los Ingenieros: Ana G. Servín Nájera y Pedro Pintor Guzmán del Instituto Mexicano del Petróleo

Por darme la oportunidad de crecer profesionalmente, por todo el apoyo que me otorgaron para poder concluir esta etapa de mi vida, por sus buenos consejos, sugerencias, confianza y amistad incondicional.

A: Ing. Areli Zelideh López Castillo, Q.F.B. Jeanete Casillas Caballero y a todos mis compañeros de Pemex Petroquímica

Por su apoyo, compañía y amistad mostradas en todas las actividades desarrolladas en este trabajo, por sus buenos consejos, enseñanzas y sugerencias que me sirvieron para concluir con esta etapa de mi vida.

A la familia Pérez González

Por todo el apoyo que me dieron durante mi preparación profesional, por el apoyo económico, moral y sobre todo, por su confianza y amistad incondicional, sin duda son muy importantes para mí y les guardo un profundo respeto y admiración.

A todos, mil gracias

Índice

Resumen	viii
Introducción	ix
Justificación	xi
Hipótesis	xii
Objetivo general	xiii
Objetivos específicos	xiii
CAPÍTULO I.- Marco Teórico	1
1.1 El arsénico	2
1.1.1 Generalidades	2
1.1.2 Propiedades físicas y químicas del arsénico	3
1.1.3 Efectos del arsénico en la salud	4
1.1.4 Técnicas analíticas para determinar arsénico	7
1.2 Espectroscopia atómica	8
1.2.1 Características generales.....	8
1.2.2 Naturaleza de la luz	9
1.2.3 Absorción de la radiación y técnicas analíticas de espectroscopia atómica	10
1.2.4 Técnicas analíticas de Absorción Atómica.....	12
1.3 Espectroscopia de Absorción Atómica Electrotérmica	13
1.3.1 Fuente de radiación: Lámparas de cátodo hueco	14
1.3.2 Atomizador electrotérmico	15
1.3.3 Desarrollo de un programa de temperatura	17
1.3.3.1 Secado	18
1.3.3.2 Calcinación o pirolisis.....	18
1.3.3.3 Atomización	19
1.3.4 Interferencias	20
1.3.4.1 Interferencias Espectrales.....	20
1.3.4.2 Interferencias Físicas.....	22
1.3.4.3 Interferencias Químicas	22
1.4 Determinación de arsénico mediante AAE en el Complejo Petroquímico Independencia	24
CAPÍTULO II.- Desarrollo Experimental	28
2.1 Materiales y equipos.....	29
2.2 Métodos analíticos.....	30
2.2.1 Establecimiento de la concentración óptima de los modificadores de matriz.....	30
2.2.2 Diseño de un programa de temperatura	31
2.2.3 Límite de detección	31

2.2.4 Curva de calibración.....	32
2.2.5 Análisis de agua residual.....	32
CAPÍTULO III.- Resultados y su discusión	34
3.1 Efecto de los modificadores de matriz $Mg(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ en la determinación de arsénico por AAE	36
3.2 Diseño de un programa de temperatura. Optimización de las temperaturas de calcinación y atomización	43
3.3 Límite de detección y de cuantificación.....	47
3.4 Curva de calibración.....	49
3.5 Análisis de agua residual.....	54
3.6 Validación del método	56
Conclusiones	59
Sugerencias	60
Referencias.....	61
ANEXOS	63
Anexo A.- Temperaturas de calcinación y atomización recomendadas para la determinación de metales con un Equipo GBC Avanta.....	64
Anexo B.- Perfil de concentración de $Mg(NO_3)_2$ en disoluciones estándar de arsénico 0.1 mg/L. Resultados experimentales.....	70
Anexo C.- Perfil de concentración de $Pd(NO_3)_2$ en disoluciones estándar de arsénico 0.1 mg/L. con $Mg(NO_3)_2$ a 300 mg/L. Resultados experimentales.....	71
Anexo D.- Optimización de la temperatura de atomización. Resultados experimentales	72
Anexo E.- Optimización de la temperatura de calcinación. Resultados experimentales	73
Anexo F.- Establecimiento del límite de detección y cuantificación. Resultados experimentales	75
Anexo G.- Curva de calibración. Datos experimentales	77

Abreviaturas

AAE	Absorción Atómica Electrotérmica
CPI	Complejo Petroquímico Independencia
DCQ	Departamento de Control Químico
MA	Ácido Metilarsónico
DMA	Ácido Dimetilarsínico
TMAO	Óxido de trimetilarsina
AsB	Arsenobetaína
AsC	Arsenocolina
ADP	Adenosín difosfato
ATP	Adenosín Trifosfato
1,3-DPG	1,3-difosfo-D-glicerato
3-PG	3-fosfo-D-glicerato
BAL	2,3-dimercaptopropanol
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura
WHO	Organización Mundial de la Salud
ISTP	Ingesta Semanal Tolerable Provisional
TLC	Cromatografía en capa fina
GC	Cromatografía de gases
MS	Espectrometría de Masas
ICP	Plasma Acoplado Inductivamente
MIP	Plasma Acoplado por Microondas
AAS	Espectrometría de Absorción Atómica
AES	Espectrometría de Emisión Atómica
AFS	Espectrometría de Fluorescencia Atómica
HPLC	Cromatografía de Líquidos de alta resolución
ESI	Ionización con Electro Spray
FAAS	Espectrometría de Absorción Atómica de Flama
GFAAS	Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica
GHAAS	Espectrometría de Absorción Atómica con Generación de Hidruros
GHAFS	Espectrometría de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
FAB-MS	Espectrometría de Masas con bombardeo de átomos rápidos

Lista de Figuras

Figura 1.-	Ciclo del Arsénico en el ambiente.....	2
Figura 2.-	Estructuras moleculares de compuestos derivados de arsénico.....	3
Figura 3.-	Reacción del As (III) con el ácido lipólico.....	5
Figura 4.-	Participación del Arsénico (V) en reacciones bioquímicas.....	5
Figura 5.-	Reacción general de compuestos orgánicos de Arsénico con BAL.....	6
Figura 6.-	Naturaleza de una onda de radiación electromagnética (Teoría de Maxwell).....	9
Figura 7.-	Representación esquemática del proceso de absorción.....	10
Figura 8.-	Representación esquemática de los procesos de emisión, fluorescencia y fosforescencia...	11
Figura 9.-	Diferencias instrumentales entre las espectroscopias de absorción, emisión y fluorescencia-fosforescencia atómicas.....	11
Figura 10.-	Espectro de absorción atómica.....	12
Figura 11.-	Diagrama de una lámpara de cátodo hueco.....	14
Figura 12.-	Sección transversal de un horno de grafito con cubierta pirolítica y plataforma l'vov.....	16
Figura 13.-	Ubicación de la plataforma l'vov en un horno de grafito.....	17
Figura 14.-	Métodos de inyección de muestra en AAE.....	18
Figura 15.-	Gráficos de absorbancia vs temperatura en AAE.....	19
Figura 16.-	Esquema de un sistema de corrección de fondo basado en una fuente continua.....	21
Figura 17.-	Determinación cuantitativa de arsénico utilizando Ni como modificador de matriz.....	25
Figura 18.-	Determinación cuantitativa de arsénico utilizando Pd como modificador de matriz.....	26
Figura 19.-	Perfil de concentración de $Mg(NO_3)_2$ en disoluciones estándar de arsénico 0.1mg/L.....	37
Figura 20.-	Gráficos de Abs vs Tiempo, perfil de concentración de $Mg(NO_3)_2$	37
Figura 21.-	Curva Gaussiana, representa la distribución de una variable aleatoria continua.....	38
Figura 22.-	Perfil de concentración de $Pd(NO_3)_2$ en disoluciones estándar de arsénico 0.1mg/L con $Mg(NO_3)_2$ a 300 mg/L.....	40
Figura 23.-	Gráficos de Abs vs Tiempo, perfil de concentración de $Pd(NO_3)_2$	41
Figura 24.-	Perfil de temperatura de atomización en disoluciones estándar de arsénico 0.1 mg/L.....	44
Figura 25.-	Perfil de temperatura de calcinación con disoluciones estándar de arsénico 0.1 mg/L.....	46
Figura 26.-	Gráfico de Abs corregida vs concentración de As en el intervalo de 0.01-0.15 mg/L.....	51
Figura 27.-	Gráfico de Abs corregida vs concentración de As en el intervalo de 0.02-0.12 mg/L.....	52
Figura 28.-	Curva de calibración en el intervalo lineal de 0.02-0.12 mg/L.....	53
Figura 29.-	Curva de calibración. Análisis de aguas residuales.....	55

Lista de Tablas

Tabla 1.-	Técnicas analíticas desarrolladas para la determinación cualitativa y cuantitativa del arsénico en cualquiera de sus especies.....	7
Tabla 2.-	Clasificación de los métodos de espectroscopia atómica.....	8
Tabla 3.-	Tipos de atomizadores en espectroscopia atómica.....	13
Tabla 4.-	Métodos de introducción de muestras en espectroscopia atómica.....	13
Tabla 5.-	Modificadores de matriz comunes en AAE.....	23
Tabla 6.-	Límites máximos permisibles para contaminantes básicos medidos en concentración total.....	24
Tabla 7.-	Modificadores de matriz potenciales para la Espectrometría de AAE.....	25
Tabla 8.-	Frecuencia de muestreo de aguas residuales.....	33
Tabla 9.-	Absorbancias promedio experimentales de disoluciones estándar de As 0.1 mg/L con modificador químico de $Mg(NO_3)_2$	37
Tabla 10.-	Absorbancias promedio experimentales de disoluciones estándar de As 0.1 mg/L con modificador químico de $Pd(NO_3)_2$	41
Tabla 11.-	Absorbancias promedio experimentales de disoluciones estándar de As 0.1 mg/L con atomización variable en presencia y ausencia de modificadores químicos.....	43
Tabla 12.-	Absorbancias promedio experimentales disoluciones estándar de As 0.1 mg/L con calcinación variable en presencia y ausencia de modificadores químicos.....	45
Tabla 13.-	Absorbancias de blancos y de disoluciones estándar de arsénico 0.02 y 0.04 mg/L.....	48
Tabla 14.-	Absorbancias corregidas de estándares de As para obtener la curva de calibración.....	50
Tabla 15.-	Análisis de As en el agua residual.....	55

Resumen

El arsénico (As) es un elemento con propiedades tóxicas que se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente y proviene de fuentes naturales y antropogénicas como la minería, agricultura y manufactura. En este trabajo se reporta la optimización de un método para determinar arsénico en el agua residual del Complejo Petroquímico Independencia mediante la Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica utilizando como modificadores de matriz $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Aplicando perfiles de concentración a disoluciones estándar de arsénico, se estableció que la concentración óptima de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para este análisis es de 300 mg/L y se propone que estas especies químicas estabilizan térmicamente al analito favoreciendo su atomización a temperaturas superiores a los 1,000 °C.

Utilizando un Espectrómetro de Absorción Atómica GBC Avanta equipado con un sistema de horno de grafito GF3000, un automuestreador PAL3000 y disoluciones estándar de arsénico con modificadores de matriz a 300 ppm, se diseñó un programa de temperatura que permite el secado, calcinación, y atomización del analito a 90-110 °C, 1,100-1,200 °C y 1,200-2,200°C respectivamente, obteniendo curvas de absorbancia vs tiempo que permiten la cuantificación del analito con un margen de error de $\pm 6\%$.

Siguiendo la metodología descrita por la Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001 que describe la determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas, se determinó que la absorbancia de los estándares de arsénico con respecto a su concentración, tienen una dependencia lineal descrita por la ecuación $Y = 0.0007x + 0.0088$ en un intervalo de concentración de 20 a 100 $\mu\text{g/L}$, con un coeficiente de determinación (r^2) de 0.9954 y límites de detección y de cuantificación de 15.09 y 66.7 $\mu\text{g/L}$ respectivamente. Con éstos resultados se concluyó que el método cumple con las necesidades analíticas y es aplicable en la determinación de arsénico de éste centro de trabajo que sigue los lineamientos de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales, en la que se permite una concentración máxima de As de 200 a 400 $\mu\text{g/L}$ por día y de 100 a 200 $\mu\text{g/L}$ como promedio mensual.

Finalmente, se analizaron muestras de agua residual del Complejo Petroquímico Independencia y se encontró que la concentración del analito es menor al límite de detección del método, por lo que la presencia de éste elemento en los catalizadores y sustancias químicas empleadas en los procesos de producción de la planta, no ponen en riesgo la salud humana y el medio ambiente.

Introducción

El arsénico (As) es un elemento con propiedades tóxicas y carcinógenas que se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente y proviene de fuentes naturales y antropogénicas como la minería, agricultura y manufactura [1-3]. Se ha empleado en la elaboración de productos como: insecticidas específicos, fungicidas, herbicidas, esterilizantes, en la industria de algodón, en la producción de aleaciones, baterías de almacenamiento, municiones, preservativos de madera, venenos e incluso, sirvió como medicamento para el tratamiento de la sífilis [4-7].

El ser humano está expuesto a este elemento en el ambiente a través del agua potable y los alimentos. A largo plazo, su ingestión está asociada con lesiones y cáncer en la vejiga urinaria, pulmones y piel. Asociado a este elemento se encuentra el desarrollo de toxicidad, neurotoxicidad, enfermedades cardiovasculares, metabolismo anormal de la glucosa, diabetes e incluso, efectos negativos en el desarrollo fetal y/o infantil. Es por ello que el arsénico ha sido clasificado por la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades como una de las 20 sustancias más peligrosas [1, 8, 9].

El comportamiento y toxicidad del arsénico están determinados por su especiación química, pues el As (III) es más tóxico que el As (V) [2]. Debido a que las propiedades químicas, biológicas y toxicológicas de algunos elementos dependen de la forma química en la que esté presente, se han desarrollado técnicas analíticas de especiación que permiten identificar y cuantificar a diferentes especies químicas de un elemento en una muestra [1]. Cuando no es necesario un estudio de esta naturaleza, la identificación y cuantificación de arsénico se realiza preferentemente mediante la espectroscopia atómica, que es un conjunto de técnicas analíticas elementales que se utilizan para la determinación cuantitativa y cualitativa de más de 70 elementos de forma rápida, selectiva y sensible [10].

La determinación de especies atómicas solo puede efectuarse en medio gaseoso, motivo por el cual, la etapa más importante en estos procesos analíticos es la atomización. Las llamas y los atomizadores electrotérmicos son los más empleados para procesos de absorción, mientras que para los de emisión, se utilizan los plasmas acoplados [10, 11].

El arsénico total puede determinarse empleando atomizadores electrotérmicos o generadores de hidruros. Dificultades asociadas con este elemento a niveles traza mediante la Espectroscopia de Absorción Atómica Electrotérmica (AAE) sugieren el uso de modificadores de matriz para prevenir la pérdida de átomos durante el tratamiento térmico. Un modificador tradicional en el análisis de As ha

sido el níquel, pero el interés en los modificadores de paladio se ha incrementado al proponerse como modificador universal para esta técnica analítica y puede emplearse con $Mg(NO_3)_2$ para el mismo fin [12]. Un modificador de matriz es una sustancia que se agrega a la muestra con la finalidad de reducir las pérdidas de analito durante la calcinación haciendo más volátil la matriz o aumentando la estabilidad térmica del analito [11].

En este trabajo se propone el establecimiento de un método para determinar arsénico en el agua residual que descarga el Complejo Petroquímico Independencia (CPI) a la red fluvial de la comunidad mediante la Espectroscopia de AAE, empleando como modificadores de matriz $Pd(NO_3)_2$ y $Mg(NO_3)_2$ en horno de grafito con cubierta pirolítica. Para asegurar que los resultados obtenidos sean confiables, se validará el método analítico estableciendo el límite de detección, de cuantificación, intervalo de linealidad, precisión y exactitud.

Se espera que este método cumpla con las necesidades analíticas del Departamento de Control Químico (DCQ) del CPI que se fundamentan en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales [13].

Justificación

El arsénico se ha convertido en un problema importante para la salud humana debido a sus potenciales propiedades carcinógenas y está clasificado como uno de los elementos más peligrosos [9, 14]. Proviene de fuentes naturales y antropogénicas como la minería, agricultura y manufactura; una vez que entra a la atmósfera, se distribuye sobre la superficie de la tierra por acción de la lluvia y se moviliza al disolverse en agua poniéndose en contacto con el ser humano y con los animales en forma de diferentes especies químicas a través de la cadena alimenticia. Su toxicidad depende de la vía de exposición, del estado de oxidación y de la forma química en la que esté presente [1-3, 8, 9].

En el Complejo Petroquímico Independencia, el arsénico se encuentra presente como impureza en los catalizadores empleados en la producción de metanol y en las sustancias químicas destinadas al control de calidad de especialidades petroquímicas y productos derivados de la industria petroquímica no básica, así mismo, se conoce la posibilidad de arrastrar este contaminante a la red fluvial de la comunidad si no se cuenta con una metodología analítica que permita el monitoreo de las aguas de proceso y residuales.

Es así que se propone el establecimiento de un método para determinar arsénico en el agua residual de este centro de trabajo mediante la Absorción Atómica Electrotérmica para garantizar que las descargas de agua residual cumplen con los requerimientos mínimos establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 sin poner en riesgo la flora, fauna y salud de la comunidad.

Hipótesis.

El uso de los modificadores de matriz $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ permiten el análisis confiable de arsénico mediante Absorción Atómica Electrotérmica en el agua residual del Complejo Petroquímico Independencia dentro de los límites establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996.

Objetivo general.

Establecer un método para determinar arsénico en aguas residuales mediante la Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica utilizando como modificadores de matriz $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Objetivos específicos.

1. Determinar la concentración óptima de los modificadores de matriz de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para determinar arsénico en muestras de agua residual.
2. Establecer las condiciones óptimas de trabajo del espectrómetro de absorción atómica y mediante el uso de disoluciones estándar de arsénico, diseñar un programa de temperatura que proporcione la mejor respuesta analítica.
3. Determinar los límites de detección y de cuantificación del método analítico.
4. Establecer la curva de calibración y mediante el modelo matemático de mínimos cuadrados, encontrar el intervalo lineal.
5. Validar el método analítico
6. Analizar muestras de agua residual de este centro de trabajo y determinar si se cumplen los requerimientos mínimos de calidad descritos en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996.
7. Con base en los resultados obtenidos, proponer alternativas y/o acciones que permitan el control de calidad adecuado de las descargas residuales y asegurar que no estén en riesgo la salud humana y el medio ambiente.

Capítulo I

Marco Teórico

En la primera parte de este capítulo se describen brevemente las características físicas, químicas y toxicológicas del arsénico y las diferentes técnicas analíticas existentes para su determinación cualitativa y cuantitativa en matrices simples y complejas. La segunda parte describe la técnica de Absorción Atómica Electrotérmica y su aplicación en la determinación de arsénico en el agua residual que genera el Complejo Petroquímico Independencia.

1.1 El Arsénico.

1.1.1 Generalidades.

El arsénico (As) es un elemento con propiedades tóxicas y carcinógenas que se encuentra ampliamente distribuido en el ambiente (Figura 1) y proviene de fuentes naturales y antropogénicas como la minería, agricultura y manufactura [1-8]. La abundancia promedio de este elemento en la corteza terrestre es de 1.5 a 2.0 ppm; su presencia en suelos es de 5.5 a 13 ppm, en aguas superficiales es menor a 2 µg/L y en aguas subterráneas generalmente es menor a 100 µg/L [4, 5, 15].

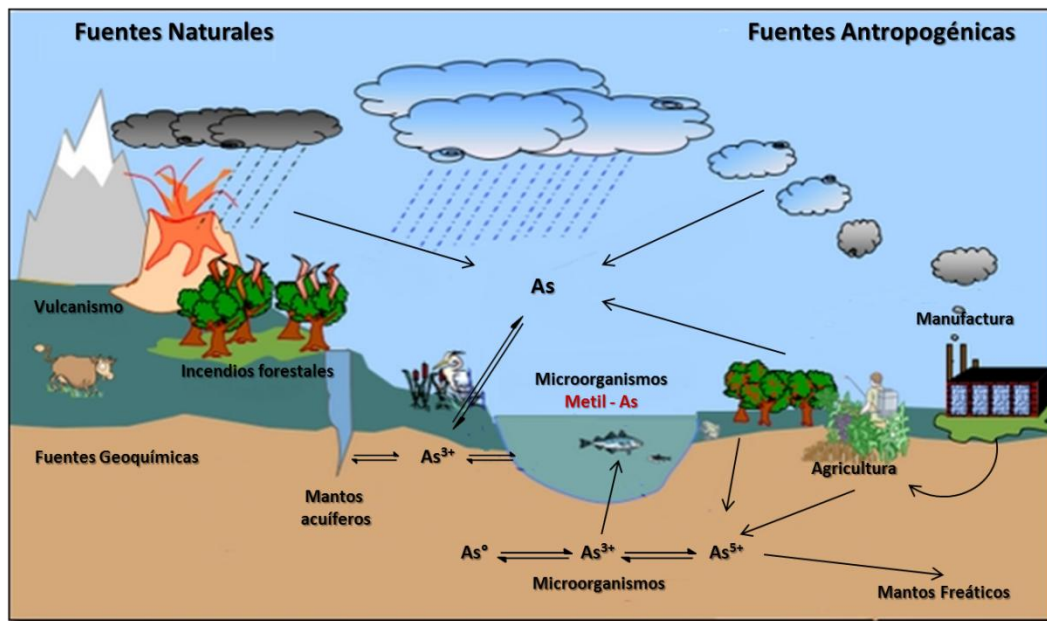


Figura 1.- Ciclo del Arsénico en el ambiente.

Desde el punto de vista geoquímico, el arsénico se asocia con minerales sulfurados, rocas ígneas y sedimentarias en los diversos ambientes hidrotermales que han sido resultado de la actividad volcánica, entre los que se encuentran: arsenopirita (FeAsS), lolingita (FeAs₂), cobaltita (CoAsS), domeikita (Cu₃As), niquelina (NiAs), escuterudita (CoNiFe)As₃, rejalgar (As₄S₄), oropimente (As₂S₃), etc. [4, 6, 7,15].

Aunque este elemento se presenta en un número elevado de minerales, sus yacimientos son escasos y diseminados; sus principales fuentes de producción son los procesos de refinación de otros minerales como los de Cu, Pb, Zn, y del quemado de algunos aceites fósiles, siendo el AsO₃ el producto más importante [7].

El arsénico puede estar en ambientes terrestres, marinos y de agua dulce en diferentes formas químicas tales como: arsenito (As^{III}), arseniato (As^V), ácido metilarsónico (MA), ácido dimetilarsínico

(DMA), óxido de trimetilarsina (TMAO), arsenobetaina (AsB), arsenocolina (AsC), entre otros (Figura 2) [1].

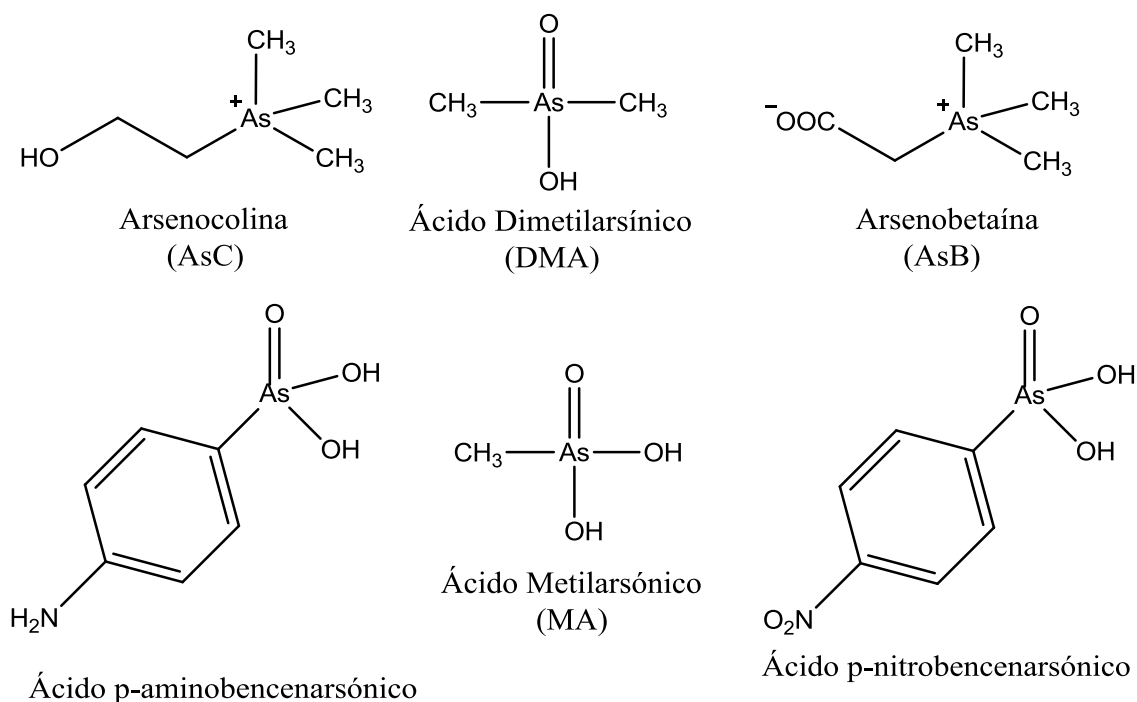


Figura 2- Estructuras moleculares de compuestos derivados del arsénico.

Los compuestos de arsénico (orgánicos e inorgánicos) se han empleado en la elaboración de productos agrícolas (pesticidas, herbicidas, insecticidas, plaguicidas, esterilizantes, etc.), en la industria metalúrgica (producción de aleaciones de acero, baterías de almacenamiento, municiones, materiales electrónicos, etc.), como aditivos de vidrios, conservadores de madera, e incluso, sirvieron como medicamento para el tratamiento de algunas enfermedades como la sífilis [4 - 7].

1.1.2 Propiedades físicas y químicas del arsénico.

El arsénico (As) es el tercer elemento del grupo 15 (V A) de la tabla periódica, con número atómico 33, peso atómico de 74.92 g y con estados de oxidación ± 3 y $+5$ principalmente [5]. Dependiendo de las condiciones de óxido-reducción, el arsénico se encuentra en uno de sus dos oxianiones inorgánicos: arsenito (As (III)) y arseniato (As (v)) [2, 3, 9, 16].

El As (III) predomina en su forma protonada y en condiciones reductoras como H_3AsO_3 , mientras que el As (V) existe en ambientes oxidantes como: H_2AsO_4^- en el intervalo de pH 3 – 7 y HAsO_4^{2-} en el intervalo de pH 7 – 11. La forma química del arsénico depende de su fuente; la forma inorgánica proviene de minerales, descargas industriales y pesticidas, mientras que la orgánica tiene su

origen debido a la acción biológica sobre la forma inorgánica. La especiación del arsénico también determina su toxicidad, pues el As (III) es más tóxico que el As (V). [2, 5, 9].

El principal compuesto comercial del arsénico es el óxido de arsénico (III), As_2O_3 , que a temperaturas superiores a los $1,073\text{ }^\circ C$ pasa a ser un dímero gaseoso, As_4O_6 , que se obtiene como subproducto de la extracción de Cu, Pb y Zn. El As_2O_3 tiene un punto de ebullición relativamente bajo, $465\text{ }^\circ C$, aunque puede sublimar a temperaturas inferiores. Su solubilidad en agua es baja, de 2 a 25 %, sin embargo, puede elevarse si se emplea una disolución ácida acuosa, por ello, sus soluciones comerciales son ligeramente ácidas y contienen el ácido arsenioso (H_3AsO_3) [4].

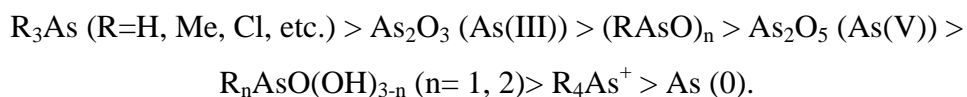
Como consecuencia de la actividad biológica sobre la forma inorgánica o directamente a través de los pesticidas, se producen diversos compuestos de arsénico metilados como la dimetilarsina y la trimetilarsina; estas especies tras sufrir oxidaciones, se transforman en los ácidos MA y DMA, compuestos que forman sales solubles con los metales alcalinos y que mediante procesos de reducción, pueden regresar a su forma primitiva de arsinas [4, 17].

La acción de reductores fuertes sobre algunos compuestos de arsénico en cualquiera de sus estados de oxidación, lo transforman en arsina (AsH_3), que es un gas con gran estabilidad térmica que se licua a $-55\text{ }^\circ C$, solidifica a $-119\text{ }^\circ C$ y presenta un elevado poder reductor en todo el intervalo de pH [7].

1.1.3 Efectos del arsénico en la salud.

El arsénico se ha convertido en un problema importante para el ser humano debido a sus potenciales propiedades carcinógenas y está clasificado como uno de los elementos más peligrosos [14]. Una vez que entra a la atmósfera, se distribuye sobre la superficie de la tierra por acción de la lluvia y se moviliza al disolverse en agua [1].

El arsénico se pone en contacto con el ser humano y con los animales a través de la cadena alimenticia (Figura 1) y su toxicidad depende de la vía de exposición, del estado de oxidación y de la forma química en la que esté presente. No todas sus formas son igualmente tóxicas; en orden decreciente se encuentran [1, 7, 15]:



La toxicidad de los compuestos orgánicos que contienen arsénico es también distinta dependiendo del estado de oxidación, de su velocidad de absorción, distribución y excreción del organismo, pero se sabe que es menos dañino que su especie inorgánica [1, 7].

Debido a sus propiedades, es bien sabido que el arsénico presenta una gran afinidad por la queratina, proteína rica en azufre que compone los tejidos del cuerpo como las uñas, cabello y la parte superficial de la piel, por lo que es en éstas zonas donde se acumula de forma preferente [7].

Hoy en día, la asociación del arsénico persiste en el tema de la toxicidad debido la presencia de especies inorgánicas en el agua potable y sus efectos crónicos en la salud humana que culminan en cáncer de piel y vesícula principalmente [1]. Asociado a este elemento se encuentra el desarrollo de toxicidad, neurotoxicidad, enfermedades cardiovasculares, metabolismo anormal de la glucosa, diabetes e incluso, efectos negativos en el desarrollo fetal y/o infantil [8].

En caso de envenenamiento, se aprovechan sus propiedades químicas suministrando 2,3-dimercaptopropanol, mejor conocido como BAL, compuesto muy efectivo debido a que posee dos grupos SH adyacentes que le permiten formar una estructura estable con el metal. Su objetivo es inactivar al arsénico formando un compuesto cíclico (Figura 5) para evitar su combinación con los grupos -SH de algunas enzimas y promover la eliminación del veneno. El complejo es soluble en agua a pH=7.5 y excretado con facilidad [7].

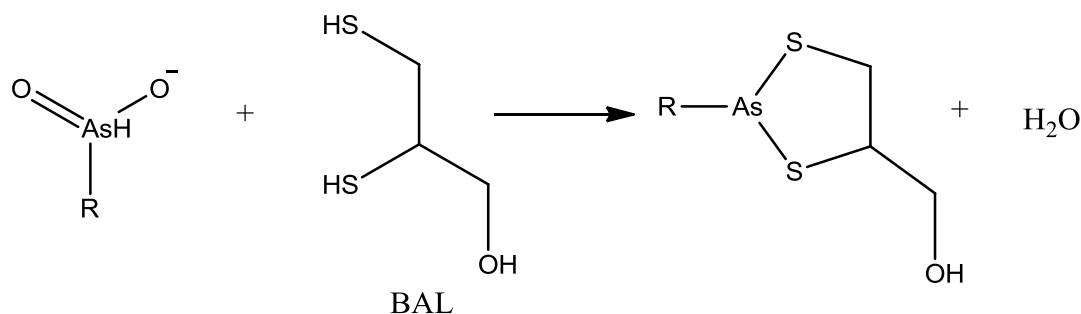


Figura 5.- Reacción general de compuestos orgánicos de Arsénico con BAL.

Debido a esto, el Arsénico ha sido clasificado por la Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades, como una de las 20 sustancias más peligrosas en el mundo. Su presencia en suelos y aguas naturales es ya un problema mundial y ha sido reportada recientemente en China, Chile, India, Taiwán, Estados Unidos, Argentina, Polonia, Canadá, Japón, Nueva Zelanda, Hungría y México [9].

La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura y la Organización Mundial de la Salud (FAO/WHO) han recomendado una Ingesta Semanal Tolerable Provisional (ISTP) máxima de 15 ppb de As inorgánico/ kg de peso del cuerpo [18].

1.1.4 Técnicas analíticas para determinar arsénico.

La necesidad actual de identificar y cuantificar especies químicas y no solo elementos es bien conocida. Una de las razones por las que la determinación elemental no ha sido suficiente, es que diferentes especies de un mismo elemento pueden tener diferentes propiedades químicas, biológicas y toxicológicas; un buen ejemplo de ello es el Arsénico. De las especies más importantes de este elemento en el ambiente, las más tóxicas son el As (III) y el As (V), los ácidos MA y DMA son moderadamente tóxicos; mientras que la AsB y AsC son relativamente no tóxicas [19].

Existen varios métodos disponibles para identificar y cuantificar el arsénico en cualquiera de sus especies. La tabla 1 enlista algunas de las existentes para éste propósito.

	Analito	Técnica analítica	Tipo de matriz	Referencia
Cuantitativas	Especiación (As (III) y As (V) orgánico e inorgánico).	Técnicas cromatográficas acopladas. (GC-MS, GC-ICP-MS, GC-MIP-AES, HPLC-ICP-MS/ESI-MS, etc.)	Muestras naturales biológicas, plantas, animales, suelos, alimentos.	1, 2, 8, 18, 19
	As total	Técnicas de absorción, emisión y fluorescencia atómicas y acoplamientos (FAAS, GFAAS, GHAAS, GHAFS, ICP-AES, ICP-MS). Método colorimétrico. Cromatografía de Intercambio iónico acoplado a FAAS.	Agua natural, potable, residual, suelo, rocas, carbón, petróleo, tejido biológico, alimentos, etc.	5, 6, 7, 12, 16, 19, 20
Cualitativas	As ^{III} y As ^V orgánico e inorgánico	Rayos X	Naturales biológicas, sustancias húmicas.	2, 16
	Metabolitos de As metilado	NRM- ¹ H y ¹³ C, FAB-MS	Mezclas de glutatión y arsénico.	3

Tabla 1.- Técnicas analíticas desarrolladas para la determinación cualitativa y cuantitativa del arsénico en cualquiera de sus especies.

Como puede apreciarse, cuando no se requieren estudios de especiación, las técnicas de espectroscopia de absorción, emisión y fluorescencia atómicas son las más empleadas en la determinación cualitativa y cuantitativa de este elemento en matrices naturales y biológicas.

1.2 Espectroscopia atómica.

1.2.1 Características generales

Las medidas basadas en la radiación electromagnética se utilizan mucho en química analítica. Sus interacciones con la materia establecen las bases de la espectroscopia, así, los métodos analíticos espectroscópicos se fundamentan en medir la cantidad de radiación que producen o absorben las especies atómicas o moleculares de interés [10].

Las técnicas de espectroscopia atómica se basan en la atomización de una muestra mediante una llama, horno o plasma. La cantidad de cada elemento se determina por la cantidad de radiación ultravioleta o visible que absorben o emiten los átomos en estado gaseoso, por lo que el primer paso en todo procedimiento de esta naturaleza es la atomización, proceso en el que una muestra se volatiliza y descompone de manera que se produzcan átomos e iones en fase gaseosa [10, 11].

La eficacia y reproducibilidad de esta etapa puede influir mucho en la sensibilidad, precisión y exactitud del método; la tabla 2 muestra algunos métodos para atomizar muestras. Para los procesos de absorción, las llamas y los atomizadores electrotérmicos son los más utilizados mientras que, para los procesos de masa atómica y emisión óptica, los plasmas inducidos son los más comunes [10].

Método de atomización	Temperatura de atomización característica (°C)	Tipos de espectroscopia	Nombre común y sigla
Plasma acoplado inductivamente	6,000 – 8,000	Emisión	Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)
		Masa	Espectrometría de masa de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)
Llama	1,700 – 3,150	Absorción	Espectroscopia de absorción atómica (AAS)
		Emisión	Espectroscopia de emisión atómica (AES)
		Fluorescencia	Espectroscopia de fluorescencia atómica (AFS)
Electrotérmico	1,200 – 3,000	Absorción	AAS Electrotérmica
		Fluorescencia	AFS Electrotérmica
Plasma de corriente continua	5,000 – 10,000	Emisión	Espectroscopia de plasma de corriente continua DC, DCP
Arco eléctrico	3,000 – 8,000	Emisión	Espectroscopia de emisión de fuente de arco.
Chispa eléctrica	Varía con el tiempo y la posición	Emisión	Espectroscopia de emisión de fuente de chispa
		Masa	Espectroscopia de masa de fuente de chispa

Tabla 2.- Clasificación de los métodos de espectroscopia atómica [10].

1.2.2 Naturaleza de la luz

La radiación electromagnética puede definirse como la energía que se transmite en el espacio en forma de ondas que se propagan con gran velocidad. De acuerdo a la teoría de James Clerck Maxwell una onda electromagnética posee un componente eléctrico (**E**) y uno magnético (**M**) con propiedades idénticas de longitud de onda, frecuencia, velocidad y amplitud pero que viajan en planos perpendiculares entre sí (Figura 6) [21, 22].

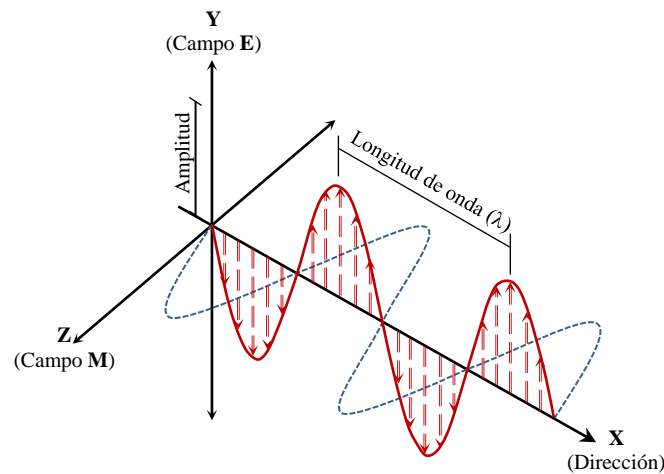


Figura 6.- Naturaleza de una onda de radiación electromagnética (Teoría de Maxwell).

La trascendencia de esta teoría es que describe con exactitud cómo se puede propagar la energía en forma de radiación en el espacio como una vibración de campos eléctricos y magnéticos alternantes. Este modelo matemático sirvió para el estudio de fenómenos como la reflexión, refracción, interferencia y difracción; sin embargo, no logró explicar fenómenos relacionados con la absorción y emisión de la energía radiante [21, 22].

Planck resolvió el problema después de realizar estudios de sólidos que eran sometidos a calentamiento y en consecuencia, emitían radiación electromagnética. Propuso que los átomos o moléculas pueden emitir o absorber energía solo en cantidades discretas de energía, como si fueran paquetes o cúmulos. A la mínima cantidad de energía que se podía absorber o emitir en forma de radiación electromagnética, Planck la llamó “cuanto”, con una energía bien definida:

$$E=hf$$

Donde h es la constante de Planck, con valor de 6.63×10^{-34} J·s, y f es la frecuencia de la radiación. De acuerdo con la teoría cuántica, la energía siempre se emite en múltiplos enteros de hf y con esta suposición fue posible correlacionar los datos experimentales de las emisiones de los sólidos en toda la gama de longitudes de onda [21, 22].

Finalmente, en 1905, Albert Einstein logró explicar el efecto fotoeléctrico, en el que los electrones son expulsados desde la superficie de ciertos metales que han sido expuestos a radiación electromagnética de al menos una frecuencia mínima, conocida como frecuencia de umbral. Propuso que las observaciones experimentales podían explicarse combinando la ecuación de Planck con un nuevo concepto, describiendo la radiación no solo con propiedades ondulatorias, sino con propiedades de partículas. Asumió que estas partículas “sin masa” llamadas fotones, son paquetes de energía. La energía de cada uno de ellos es proporcional a la frecuencia de la radiación, tal como lo describe la ecuación de Planck [21, 22].

De la combinación de sus teorías, se llegó a la conclusión de que la energía está cuantizada en cantidades discretas de energía llamadas cuantos o fotones y que la luz posee propiedades tanto de partícula como de onda.

1.2.3 Absorción de la radiación y técnicas analíticas de espectroscopia atómica

Debido a la naturaleza dual de la luz, si un fotón puede comportarse como un campo eléctrico y magnético alternante, éste puede interactuar con la carga negativa de los electrones en un átomo. Bajo ciertas condiciones, ésta interacción puede conducir a que un fotón sea absorbido por un átomo [23].

Los niveles de energía en un átomo están cuantizados, esto es, que solo pueden tener energías bien definidas. Una consecuencia importante de esto, es que la energía del fotón, $h\nu$, puede ser exactamente equivalente a la energía de separación entre un nivel energético lleno (E_0) y un nivel energético vacío (E_1) [23].

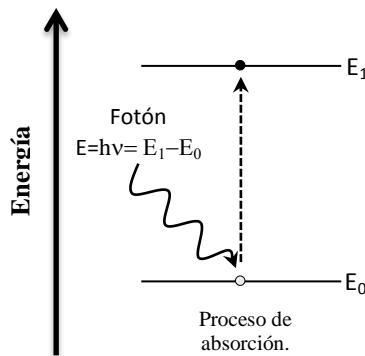


Figura 7.- Representación esquemática del proceso de absorción.

La figura 7 representa la absorción de un fotón después de colisionar con un átomo en su estado de baja energía o estado basal, E_0 . La flecha punteada representa la absorción simultánea del fotón y el aumento energético al estado excitado, E_1 . Este proceso involucra la promoción de un electrón desde

un orbital de mayor energía ocupado hasta un orbital de menor energía vacío, es decir, una transición electrónica [23].

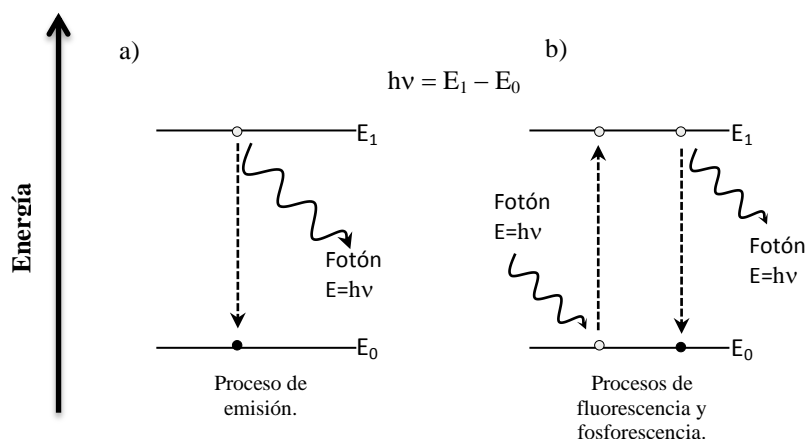


Figura 8.- Representación esquemática de los procesos de emisión, fluorescencia y fosforescencia.

El proceso de emisión es inverso a la absorción. Un átomo en un nivel energético excitado puede pasar al estado basal emitiendo su energía adicional en forma de un fotón (figura 8a). Una vez más, la energía del fotón, $h\nu$, es igual a la diferencia energética entre los dos niveles energéticos involucrados del átomo ($h\nu = E_1 - E_0$) [23].

El tercer proceso involucra la combinación de los anteriores; un fotón es absorbido y casi instantáneamente emitido. Cuando el tiempo de relajación es muy corto, el proceso recibe el nombre de fluorescencia, en el caso contrario, se llama fosforescencia (Figura 8b) [23].

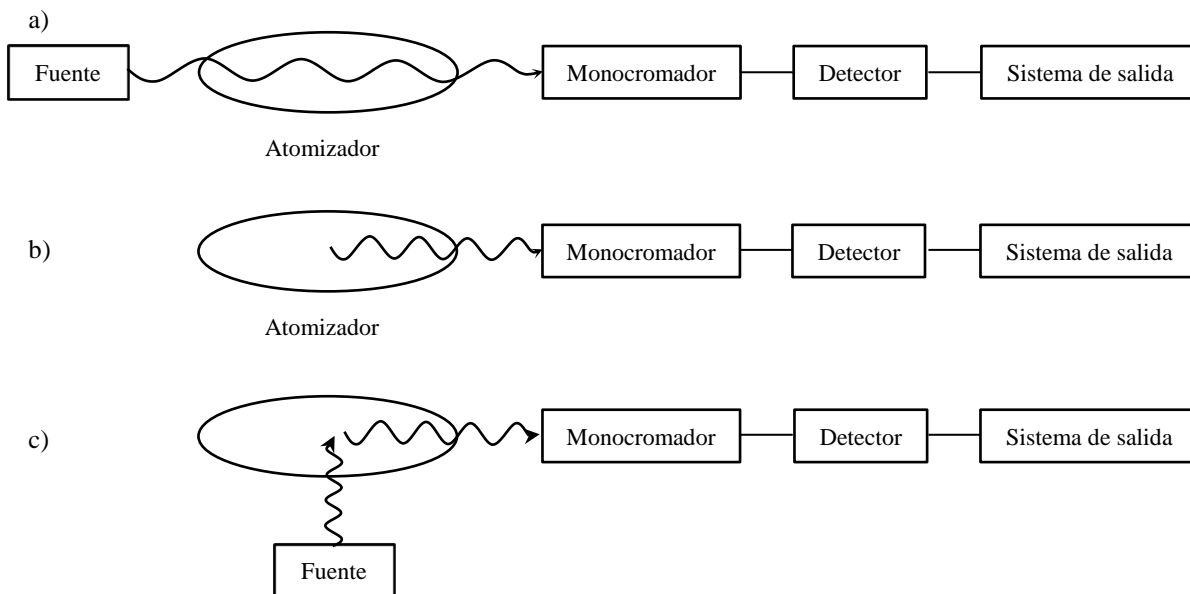


Figura 9.- Diferencias instrumentales entre las espectroscopias de: a) absorción, b) emisión y c) fluorescencia-fosforescencia atómicas.

Los tres tipos de interacciones fotón – átomo fundamentan las espectroscopias de Absorción (AAS), Emisión (AES) y Fluorescencia (AFS) atómicas (Figura 9) [23].

Durante el análisis por Espectroscopia Atómica, la muestra debe estimularse con alguna forma de energía (calor, electricidad, luz o reacciones químicas) para inducir la excitación del analito a niveles energéticos superiores. Se obtiene información de la especie química de interés al medir la radiación electromagnética absorbida durante la excitación o la emitida conforme regresa al estado fundamental; la ley de Beer es el modelo matemático utilizado para este propósito [10, 11].

1.2.4 Técnicas analíticas de Absorción Atómica

Los métodos de absorción atómica se utilizan en la determinación cualitativa y cuantitativa de más de 70 elementos de forma rápida, selectiva y sensible. En este tipo de técnicas, la concentración de cada elemento se determina por la cantidad de radiación ultravioleta o visible que absorben los átomos durante la atomización, que es un proceso en el que una muestra se volatiliza y descompone de manera que se produzcan átomos o iones en fase gaseosa [10, 11].

La información de la muestra se obtiene mediante los espectros de absorción atómica (Figura 10), que son gráficos de longitud de onda vs absorbancia y constan principalmente de bandas de absorción originadas por transiciones electrónicas desde el estado fundamental a niveles superiores excitados (líneas de resonancia) [24].

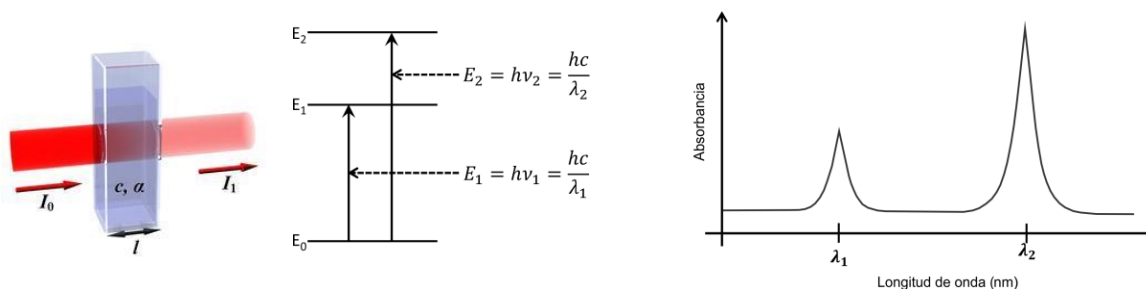


Figura 10.- Espectro de absorción de absorción atómica.

En los procesos analíticos de esta naturaleza, las etapas más importantes durante el análisis son la introducción de la muestra y la atomización, pues su eficacia y reproducibilidad influyen de manera directa con la sensibilidad, precisión y exactitud del método [24].

El objetivo del sistema de introducción de la muestra en espectroscopia atómica es transferir una parte reproducible y representativa de la muestra a alguno de los atomizadores descritos en la tabla

3 con una elevada eficiencia y sin efectos interferentes adversos; para lograr este objetivo, también juegan un papel fundamental el estado físico y químico del analito y de la matriz de la muestra [24].

Tipo de atomizador	Temperatura de atomización característica (°C)
Llama	1,700 – 3,150
Vaporización Electrotérmica (ETV)	1,200 – 3,000
Plasma de argón de acoplamiento inductivo (ICP)	4,000 – 6,000
Plasma de argón de corriente continua (DCP)	4,000 – 6,000
Plasma de argón inducido por microondas (MIP)	2,000 – 3,000
Plasma de descarga luminiscente (GD)	No térmico
Arco Eléctrico	4,000 – 5,000
Chispa eléctrica	Variable

Tabla 3.- Tipos de atomizadores en espectroscopia atómica [24]

Para las primeras cinco fuentes de atomización, la muestra normalmente se introduce en forma de disoluciones o menos frecuentemente, en forma de suspensión o *slurry*. En el caso de muestras que son difíciles de disolver, es posible la introducción de muestras sólidas o en forma de polvo finamente disperso. Normalmente, las técnicas de introducción de muestras sólidas son menos reproducibles y están sujetas a un mayor número de errores. La tabla 4 proporciona los métodos de introducción de muestras más habituales en espectroscopia atómica y el tipo de muestras que son aplicables para cada uno [24].

Método de introducción de muestras	Tipo de muestra
Nebulización neumática	Disolución o suspensión.
Nebulización ultrasónica	Disolución
Vaporización Electrotérmica	Sólidos, Líquidos y disoluciones
Generación de hidruros	Disolución de algunos elementos
Inserción directa	Sólido, polvo
Ablación por láser	Sólido, metal
Ablación por arco o por chispa	Sólido conductor
Chisporroteo de descarga luminiscente	Sólido conductor

Tabla 4.- Métodos de introducción de muestras en espectroscopia atómica [24]

1.3 Espectroscopia de Absorción Atómica Electrotérmica

En la espectroscopia de Absorción Atómica Electrotérmica, el analito se atomiza en un horno calentado eléctricamente conocido como horno de grafito, en el que se inyecta un volumen discreto de muestra, entre 1 y 100 μL . Después de evaporar el disolvente y calcinar la muestra, la corriente eléctrica se incrementa rápidamente a varios cientos de amperios, lo que eleva la temperatura y se

produce la atomización del analito en un periodo muy corto de tiempo. El tiempo de residencia del analito en el camino óptico permite la formación de una densa población de átomos que, al momento de irradiar al vapor atómico con la radiación proveniente de la fuente, da como resultado un aumento en la sensibilidad y límites de detección menores [10, 11, 25].

La precisión alcanzable con un horno pocas veces es mejor del 5 al 10 % si se introduce la muestra de forma manual, sin embargo, hacerlo de forma automática permite alcanzar una precisión de hasta el 1 %, es así que la inyección de la muestra es una etapa fundamental durante el análisis, pues cualquier pérdida mínima de muestra, afectará sustancialmente los resultados analíticos [11].

1.3.1 Fuente de Radiación: Lámparas de cátodo hueco

Debido a que los métodos de absorción atómica son muy específicos porque las líneas de absorción atómica son muy estrechas (de 0.002 a 0.005 nm) y las energías de transición son únicas para cada elemento, las fuentes de radiación electromagnética más comunes son las lámparas de cátodo hueco (Figura 11) [24].

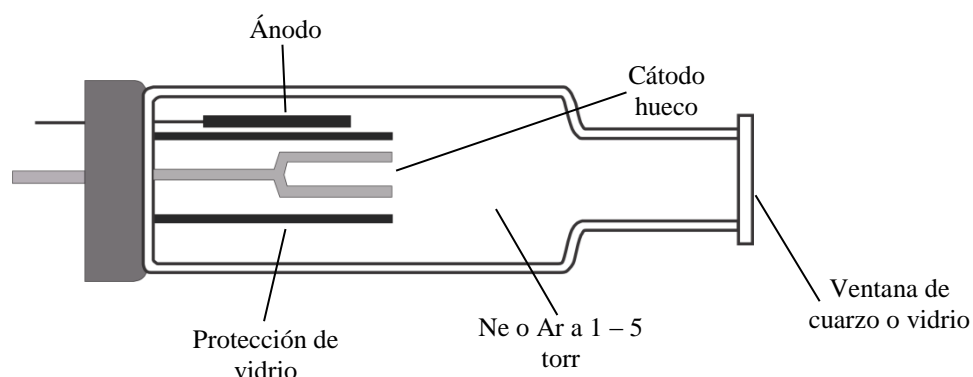
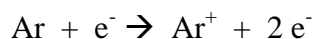


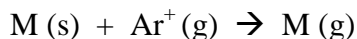
Figura 11.- Diagrama de una lámpara de cátodo hueco.

Este tipo de fuente de radiación consiste en un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está construido con el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien, sirve de soporte para una capa de dicho metal [10, 24].

Cuando se aplican potenciales elevados entre los electrodos, el cátodo emite electrones altamente energéticos que ionizan al gas inerte como resultado de las colisiones:



Los iones resultantes son acelerados hacia el cátodo, golpeándolo con tal energía que los átomos (M) son desalojados de la superficie, proceso conocido como sputtering:



Los átomos metálicos en estado gaseoso son entonces excitados debido a colisiones con los electrones e iones gaseosos del medio:



Finalmente, los átomos excitados producen sus líneas de emisión características [23]:



Los átomos que producen líneas de emisión en la lámpara están a temperatura y presión significativamente menores que los átomos del analito en el atomizador; así pues, las líneas de emisión de la lámpara son más definidas y estrechas que los picos de absorción en la llama u horno. Finalmente, los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiendo de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes del tubo de vidrio [10, 24].

La configuración cilíndrica tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo metálico; este diseño aumenta también la probabilidad de que la redeposición sea en el cátodo más que sobre las paredes del vidrio y su eficacia depende de la geometría y del potencial aplicado. Comercialmente existe una gran variedad de lámparas de cátodo hueco, algunas de ellas para un solo elemento y otras para análisis multielemento [10,24].

1.3.2 Atomizador Electrotérmico.

El atomizador Electrotérmico es un cilindro de grafito, conocido como horno de grafito, abierto por ambos extremos y con un orificio central para la introducción de la muestra mediante una micropipeta manual o automática (Figura 12). Mide unos 5 cm de largo y tiene un diámetro poco menor a 1 cm, es intercambiable y se ajusta perfectamente a un par de contactos eléctricos de grafito cilíndricos que se ubican en los extremos del tubo. Los contactos se mantienen dentro de una caja metálica refrigerada por agua y dentro del sistema existen dos corrientes de gases inertes. La corriente externa previene la entrada de aire exterior y la consiguiente incineración del tubo [10, 24].

La corriente interna fluye por los dos extremos del tubo y sale por el orificio central del compartimiento de la muestra, sus funciones son eliminar el aire y desalojar los vapores generados a partir de la matriz de la muestra para proteger la superficie del tubo. El flujo de gas solo debe utilizarse en las etapas de secado, pirolisis y limpieza del tubo, pero no en la de atomización, ya que el analista debe asegurar el máximo tiempo de residencia del analito en el paso óptico [10, 24, 25].

El material del horno debe exhibir ciertas propiedades para asegurar buena sensibilidad y reproducibilidad de los resultados, entre ellas se encuentran: baja porosidad, componentes químicamente inertes, con bajos niveles de impurezas, buena conductividad eléctrica y térmica, alta rigidez, bajo coeficiente de expansión térmica y costo razonable. Diferentes materiales han sido estudiados para emplearse como atomizadores electrotérmicos, sin embargo, ninguno ha tenido el desempeño del grafito con cubierta pirolítica [25].

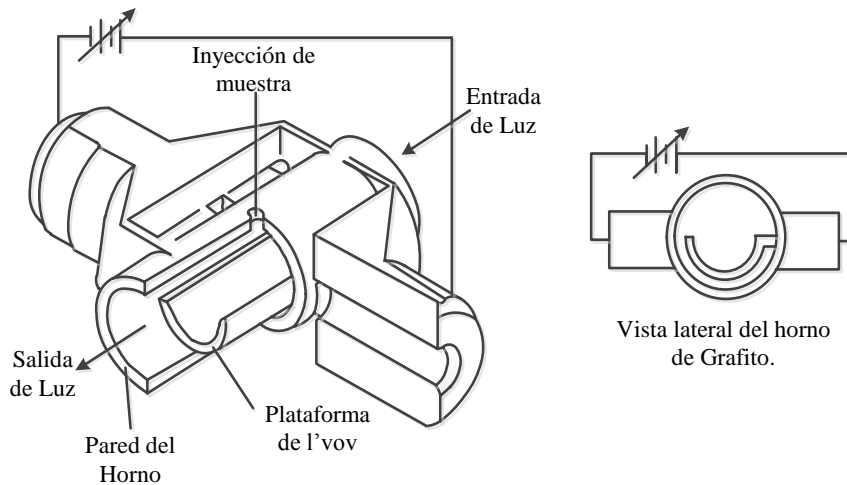


Figura 12.- Sección transversal de un horno de grafito con cubierta pirolítica y plataforma l'vov.

El carbono pirolítico se produce en forma de depósito sobre una superficie caliente por descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos (en el intervalo de 1,500 a 2,000 °C), por ejemplo, metano, propano, benceno, etc. La característica principal de este material es que posee una estructura cristalina fuertemente orientada, y en consecuencia, sus propiedades en el plano paralelo a la superficie sobre la que fue depositado, son las de un metal, por ejemplo, conductividad térmica elevada, resistencia a la tracción y es impermeable a los gases, incluso en capas delgadas [26].

El recubrimiento pirolítico permite disminuir la porosidad natural del grafito y así mitigar algunos efectos de la matriz de la muestra, los efectos de memoria y la pobre reproducibilidad asociados a la atomización en el horno de grafito [24].

El tiempo de vida del tubo depende de la naturaleza de la matriz y de la temperatura de atomización empleada, pues a mayor temperatura, la oxidación del tubo es más probable y similarmente, muestras con componentes de mayor acidez y/o más oxidantes, pueden causar el deterioro de la superficie [26].

El rendimiento del horno puede incrementarse si se inyecta la muestra en una plataforma conocida como l'vov, que se fabrica con el mismo material del horno (Figura 13); se coloca debajo del orificio de inyección de la muestra y se calienta por radiación desde las paredes del tubo, de manera que durante la calefacción, su temperatura aumenta con cierto retraso con respecto a la de las paredes del tubo. La muestra se evapora y calcina sobre la plataforma de manera usual, sin embargo, cuando la temperatura del tubo aumenta rápidamente, la atomización se retrasa debido a que la muestra no está el tiempo suficiente en contacto directo con la pared del horno. Por lo tanto, la atomización tiene lugar en un medio en el que no se produce un cambio tan rápido de temperatura y se obtienen entonces señales más reproducibles (10, 11, 24).

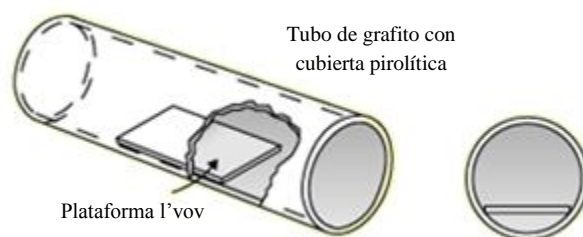


Figura 13.- Ubicación de la plataforma l'vov en un horno de grafito.

Los atomizadores electrotérmicos ofrecen la ventaja de elevada sensibilidad con pequeños volúmenes de muestra, entre 0.5 y 10 μL ; en éstas condiciones, los límites de detección absolutos se encuentran en el intervalo de $10^{-10} - 10^{-13}$ g de analito, sin embargo, la precisión relativa se encuentra generalmente en el intervalo del 5 al 10% en comparación con el 1% o menos que se puede esperar en la atomización con llamas o plasmas. Además, los métodos electrotérmicos son lentos, requiriendo habitualmente varios minutos por elemento. Otra desventaja es que el intervalo analítico es pequeño, siendo por lo general de dos órdenes de magnitud. Por todo ello, la AAE se aplica cuando la atomización con llama o plasma proporciona límites de detección inadecuados [24].

1.3.3 Desarrollo de un programa de temperatura

El diseño de un programa de temperatura en esta técnica analítica puede dividirse en tres etapas principales: secado o mineralización, calcinación o pirolisis y atomización; su adecuada implementación es fundamental para asegurar repetitividad en los análisis y disminuir al máximo las interferencias presentes durante la lectura [25].

1.3.3.1 Secado

La primera etapa del análisis puede realizarse de dos formas distintas. Para muestras acuosas, orgánicas, de acidez elevada y aquellas con baja tensión superficial, la inyección puede realizarse de forma manual o automática a temperaturas elevadas ($\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$) haciendo que el capilar inserte la muestra en el fondo del horno y provoque la evaporación inmediata de la matriz y/o disolvente (Inyección caliente) (Figura 14) [25].

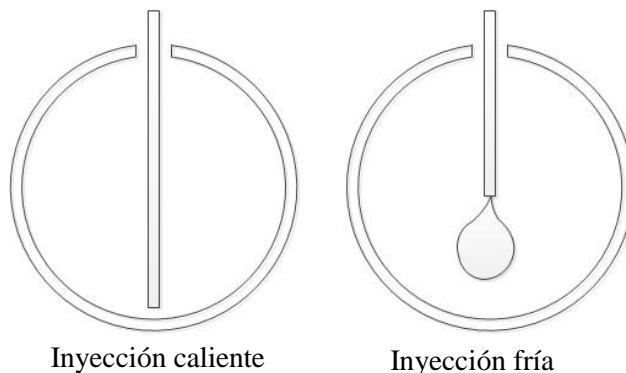


Figura 14.- Métodos de inyección de muestra en AAE

Para muestras con matrices complejas, la inyección también puede ser manual o automática pero a temperatura ambiente (Inyección fría) y una vez dentro del horno, evaporar la matriz a través de una serie de etapas de calentamiento que permitan la evaporación completa del disolvente y la descomposición total de la muestra. Si durante la inyección existe formación de espuma o pérdida de muestra, la precisión disminuye sustancialmente [25].

1.3.3.2 Calcinación o pirolisis

Si no se conoce el comportamiento del analito o se analiza una matriz nueva o muy compleja, se recomienda registrar las medidas de absorbancia sucesivas durante la etapa de atomización mientras se incrementa de forma gradual la temperatura de calcinación. La temperatura óptima será la máxima que pueda utilizarse sin que disminuya la absorbancia del analito. Se recomienda que la calcinación se realice en etapas para evitar interferencias debidas a reacciones violentas o liberación excesiva de humos. La velocidad de calentamiento dependerá también del tipo de matriz y analito [25].

1.3.3.3 Atomización

Es la etapa fundamental del análisis. La temperatura de atomización varía dependiendo del elemento que es analizado y de la matriz en la que se encuentra, es por ello que se han desarrollado listados en los que se describen las condiciones de trabajo más comunes de acuerdo con el fabricante del equipo (Anexo A). Así mismo, se recomienda que la temperatura de trabajo sea la más baja posible pero que muestre buena sensibilidad debido a que la oxidación de la superficie del tubo de grafito es más rápida a temperaturas elevadas [25].

La construcción de gráficos de calcinación-atomización (Figura 15), permite al analista establecer la temperatura máxima de calcinación que puede ser utilizada en una matriz específica y la temperatura mínima de atomización. Entre menor sea la temperatura de atomización, el tiempo de vida del tubo de grafito es más prolongado y a mayor temperatura de calcinación, se minimizan los residuos de la matriz durante la lectura, minimizando así las interferencias [25].

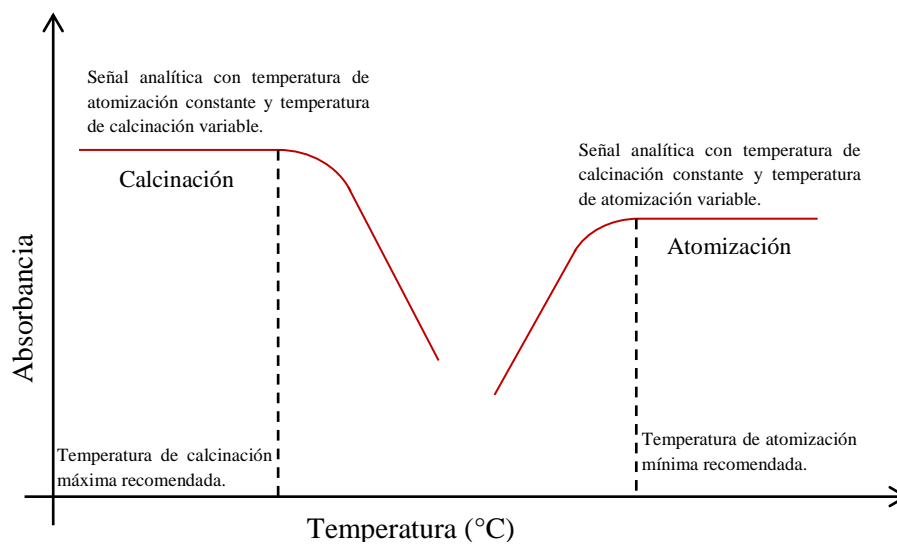


Figura 15.- Gráfico de Absorbancia vs Temperatura en AAE

Para generar el gráfico mencionado, se sugiere mantener constante la temperatura de atomización recomendada por el fabricante y hacer variar la temperatura de calcinación en intervalos de 100 °C hasta que se alcance una temperatura en la que la señal analítica comience a disminuir, indicando así la pérdida del analito. En seguida, con la temperatura de calcinación constante, variar la temperatura de atomización hasta alcanzar una temperatura en la que la señal analítica comience a disminuir o hasta alcanzar una temperatura máxima de 3,000°C. Las temperaturas de trabajo serán elegidas en el momento en que la absorbancia es máxima y no interfieran con las otras etapas de calentamiento [25].

1.3.4 Interferencias

Una interferencia es cualquier efecto que cambia la señal analítica aun cuando se mantiene invariable la concentración del analito. En espectroscopia atómica las interferencias son frecuentes y pueden eliminarse fácilmente eliminando la causa de la interferencia o preparando patrones que tengan la misma interferencia; se clasifican en espectrales, químicas y físicas. Las interferencias espectrales se producen cuando la absorción o emisión de una especie interferente se solapa o aparece muy próxima a la absorción o emisión del analito, de modo que su resolución por el monocromador resulta imposible. Las interferencias químicas se producen como consecuencia de diversos procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito. Las interferencias físicas se producen como consecuencia de las propiedades físicas del analito y de la muestra que dan lugar a la pérdida de repetitividad en los resultados analíticos [11, 24, 25].

1.3.4.1 Interferencias Espectrales.

Se presentan cuando la señal del analito se solapa con señales debidas a otros elementos o moléculas que hay en la muestra, o con señales debidas a la llama o el horno. Este tipo de interferencias se pueden eliminar utilizando un corrector de deuterio o de Zeeman. La mejor forma para evitar el solapamiento de líneas de los diferentes componentes de una muestra es escoger otra longitud de onda para hacer el análisis, sin embargo, los espectrómetros de alta resolución eliminan estas interferencias, pues pueden resolver líneas de emisión cercanas [11].

Dado que las líneas de emisión de las fuentes de cátodo hueco son muy estrechas, es rara la interferencia debida a la superposición de las líneas. Para que exista ésta interferencia, la separación entre dos líneas tendría que ser menor de 0.1 Angstrom [24].

También se producen debido a la presencia de productos de combustión que poseen bandas de absorción anchas o productos en forma de partículas que dispersan a la radiación. En ambos casos, la potencia del haz transmitido disminuye y da lugar a errores analíticos positivos que pueden eliminarse con la medición de un blanco en equipos de haz sencillo y doble [24].

La interferencia espectral debida a la dispersión por los productos de la atomización es común cuando se trabaja con disoluciones de alta concentración que tienen elementos como Ti, Zr y W, que forman óxidos refractarios o cuando la muestra contiene especies orgánicas, pues se favorece la formación de óxidos metálicos o partículas carbonosas que son capaces de dispersar la luz [24].

En la Espectroscopia de AAE y gracias al desarrollo en la tecnología de la plataforma l'vov, los materiales de grafito de alta calidad, la instrumentación fotométrica rápida y las diversas formas de corrección de fondo, se consigue reducir éste tipo de interferencias con respecto a las técnicas con flama [24].

1.3.4.1.1 Corrección de fondo con una fuente continua

El sistema de corrección de fondo más empleado en los equipos de AA comerciales es la técnica de una fuente continua en la que se alternan una lámpara de deuterio y una lámpara de cátodo hueco (Figura 16).

La configuración del cortador se modifica para que la radiación de la fuente continua y la de la lámpara de cátodo hueco pasen alternadamente a través del atomizador electrotérmico. La lámpara de cátodo hueco mide la absorbancia total, mientras que la de deuterio proporciona una estimación de la absorbancia de fondo. El sistema informático o procesador electrónico calcula entonces la diferencia y muestra al analista la absorbancia con la corrección de fondo respectiva [10, 24].

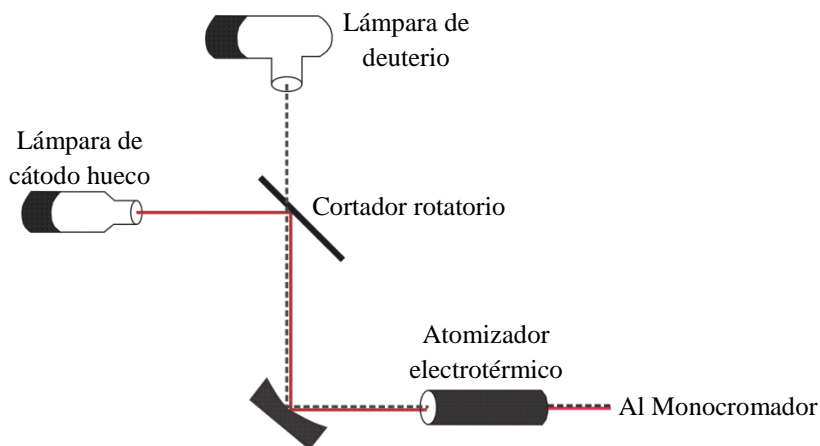


Figura 16.- Esquema de un sistema de corrección de fondo basado en una fuente continua.

Las limitaciones de ésta forma de corrección de fondo se presentan en el caso de elementos con líneas de absorción en el espectro visible, a longitudes de onda mayores a 350 nm, ya que la intensidad de la lámpara de deuterio se vuelve muy baja en dicha región. Es importante alinear perfectamente las dos lámparas para asegurar una corrección adecuada, de lo contrario, los resultados analíticos tendrán errores positivos o negativos significativos [10, 24].

1.3.4.2 Interferencias Físicas.

Las interferencias físicas durante el análisis mediante AAE se presentan en el momento de inyectar la muestra al atomizador y realizar el tratamiento térmico de la muestra principalmente. Las más comunes son tensión superficial, viscosidad y absorción de fondo. Si la matriz del analito está formada por soluciones orgánicas, de alta acidez o con detergentes, la dispersión de la muestra puede reducir la sensibilidad y la reproducibilidad debido a que la distribución de los átomos dentro del horno varía de una medición a otra [10, 25]. Para reducir estos efectos debe considerarse:

1. Reducir el volumen de la muestra.
2. Prolongar el programa de secado.
3. Inyectar la muestra en caliente.

Para minimizar los efectos de la dispersión al momento de la inyección, algunos tubos de grafito están delimitados por barras internas que hacen que la muestra se mantenga en la parte central del tubo. Por otro lado, si la muestra es altamente viscosa y se utiliza un sistema de inyección automática, el capilar del inyector puede retener pequeñas cantidades en la parte externa y en consecuencia, obtener resultados poco reproducibles. Para resolver este problema se sugiere la dilución de la muestra con disolventes de baja viscosidad o con detergentes [25].

Por su parte, la absorción de fondo es una de las principales interferencias físicas durante el análisis en AAE. Algunas partículas de carbón pueden ser liberadas del tubo en la etapa de atomización atenuando momentáneamente el haz de radiación, así mismo, la materia orgánica puede ocasionar el mismo efecto debido a la liberación de humos; para resolver estas interferencias se recurre a la optimización del programa de temperatura previo a la atomización o a la corrección de fondo mediante una fuente continua descrita en la sección anterior [25].

1.3.4.3 Interferencias Químicas

Se producen como consecuencia de diversos procesos químicos que ocurren entre la matriz y el horno durante el análisis, lo que puede disminuir la eficiencia de la etapa de atomización. Para evitar estos problemas se emplean los modificadores de matriz, que son sustancias químicas que se añaden a la muestra para reducir pérdidas del analito durante la calcinación haciendo más volátil a la matriz o estabilizando térmicamente al analito; la tabla 5 enlista algunos de ellos [5, 11].

Su uso requiere de métodos de co-adición, en los que la muestra y el modificador de matriz son agregados consecutivamente dentro del horno ya sea de forma manual o automática, es decir, no existe

pre-mezcla antes de la medición. De acuerdo al analito que se desea estudiar y al tipo de modificador de matriz, el equipo deberá ser configurado para que los resultados analíticos sean adecuados [5]. En el mercado actual, los fabricantes proporcionan manuales de métodos con las condiciones óptimas de operación de sus equipos, los modificadores de matriz recomendables y algunas consideraciones especiales que deben realizarse durante el análisis (Anexo A) [25].

Analito	Modificador Químico	Efecto
Cd, Al	H ₃ PO ₄ (1,000 µg/mL)	Formación de fosfatos menos volátiles. Permite incrementar la temperatura de atomización.
Pb	EDTA, citrato (0.5 – 1.0 % v/v)	Atomiza en plomo a una temperatura más baja que la matriz.
P	La(NO ₃) ₃ 0.2 %	Permite mayores temperaturas de calcinación.
Pb, Cd	Mg(NO ₃) ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄	Estabiliza al analito y permite elevar a temperatura de calcinación.
Hg	(NH ₄) ₂ S	Permite emplear mayores temperaturas de calcinación.
Pb	NH ₄ NO ₃	Los productos pueden ser calcinados a temperaturas menores.
As, Se	Ni	Permite la formación de arseniuros o seleniuros que pueden ser atomizados a temperaturas superiores.
Si	Ca(NO ₃) ₂ (1,000 µg/mL)	Aumenta la sensibilidad analítica.

Tabla 5.- Modificadores de matriz comunes en AAE [25].

La formación de compuestos estables puede ocurrir también si el analito reacciona con el carbono del horno o con el nitrógeno cuando se emplea como gas de arrastre, sin embargo, la temperatura de trabajo no es lo suficientemente elevada para disociar éste tipo de compuestos durante la atomización. Para evitar este tipo de interferencia química se utilizan hornos de grafito con cubierta pirolítica, plataforma l’vov y argón como gas de arrastre [25].

La selección de los compuestos ácidos para el tratamiento de la muestra juega un papel importante en el desarrollo de un método. Algunos ácidos pueden causar disminución de la señal analítica y otros potenciarla dependiendo del elemento que esté siendo analizado. De forma general se recomienda evitar el uso de ácido clorhídrico, pues por su naturaleza química tiende a formar cloruros volátiles que ocasionan pérdida del analito a temperaturas por debajo de la de atomización [25].

1.4 Determinación de arsénico mediante AAE en el CPI

En el Departamento de Control Químico del CPI, se emplea la técnica de AAE para determinar la concentración de los elementos que son considerados como contaminantes cuando presentes en el agua residual pueden producir efectos negativos en la salud y en el medio ambiente, según la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales (Tabla 6) [13, 27].

Parámetros* (mg/L)	Ríos						Embalses naturales y artificiales				Suelo		Humedales Naturales (B)	
	Riego agrícola (A)		Público urbano (B)		Protección de vida acuática (C)		Riego agrícola (B)		Uso Público Urbano (C)		Uso en riego agrícola (A)			
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.
Arsénico	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2
Cadmio	0.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.1	0.2	0.5	0.1	0.1	0.2
Cianuro	2.0	3.0	1.0	2.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0	2.0	3.0	1.0	2.0
Cobre	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0	4.0	6.0
Cromo	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	0.5	1.0	0.5	1.0
Mercurio	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.01	0.02	0.005	0.01	0.005	0.01	0.005	0.01
Níquel	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0	2.0	4.0
Plomo	0.5	1.0	0.2	0.4	0.2	0.4	0.5	1.0	0.2	0.4	5.0	10.0	0.2	0.2
Zinc	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0	10.0	20.0

P. D.: Promedio diario. P. M.: Promedio mensual. (A), (B) y (C): Tipo de cuerpo receptor según la Ley Federal de Derechos. * Medidos de manera total.

Tabla 6.- Límites máximos permisibles para contaminantes básicos medidos en concentración total.

La presencia de estos elementos en los procesos de manufactura y control de calidad de metanol, lubricantes y especialidades petroquímicas en este centro de trabajo, se debe al uso y manejo de catalizadores, materias primas con activos poliméricos de origen metálico, reactivos de análisis grado industrial y analítico, etc.

De todos los contaminantes, el que ha presentado mayores dificultades durante el análisis es el arsénico, pues se cree que la concentración de este elemento en el agua residual es a niveles traza. En este centro de trabajo, su determinación se realiza considerando las diversas metodologías descritas en el manual “Standard methods for examination of water and wastewater” [5], en el que se propone el uso de modificadores de matriz cuando se trabaja con analitos altamente volátiles, de baja concentración y/o con matrices complejas (Tabla 7).

Modificador	Análisis para el cual el modificador puede ser empleado.
1,500 mg Pd/L + 1000 mg Mg(NO ₃) ₂ /L.	Ag, As, Au, Bi, Cu, Ge, Mn, Hg, In, Sb, Se, Sn, Te, Tl.
500 – 2,000 mg Pd/L + agente reductor ^a .	Ag, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb
5000 mg Mg(NO ₃) ₂ /L	Be, Co, Cr, Fe, Mn, V
100 – 500 mg Pd/L	As, Ga, Ge, Sn
50 mg Ni/L	As, Se, Sb
2 % PO ₄ ³⁻ + 1000 mg Mg(NO ₃) ₂ /L	Cd, Pb

* Se consideran 10 µL modificador/10 µL muestra.

^a Ácido cítrico (1 – 2%) preferentemente; el ácido ascórbico o el H₂ es aceptable.

Tabla 7.- Modificadores de matriz potenciales para la espectrometría de AAE.*

De acuerdo con la literatura, el níquel es el modificador de matriz más común en la determinación de arsénico por esta técnica analítica [5, 25], sin embargo, en este centro de trabajo su uso es limitado. Con base en los estudios estadísticos, el uso níquel como modificador de matriz a una concentración de 10 ppm en la muestra, permite límites de detección y de cuantificación de arsénico de 0.0015 ppm y 0.007 ppm respectivamente.

La curva de calibración obtenida (Figura 17) muestra una tendencia lineal en el intervalo de concentraciones de 0.0045 a 0.075 ppm con un coeficiente de correlación (r) de 0.9975, por lo que puede cumplir las necesidades analíticas de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 [13].

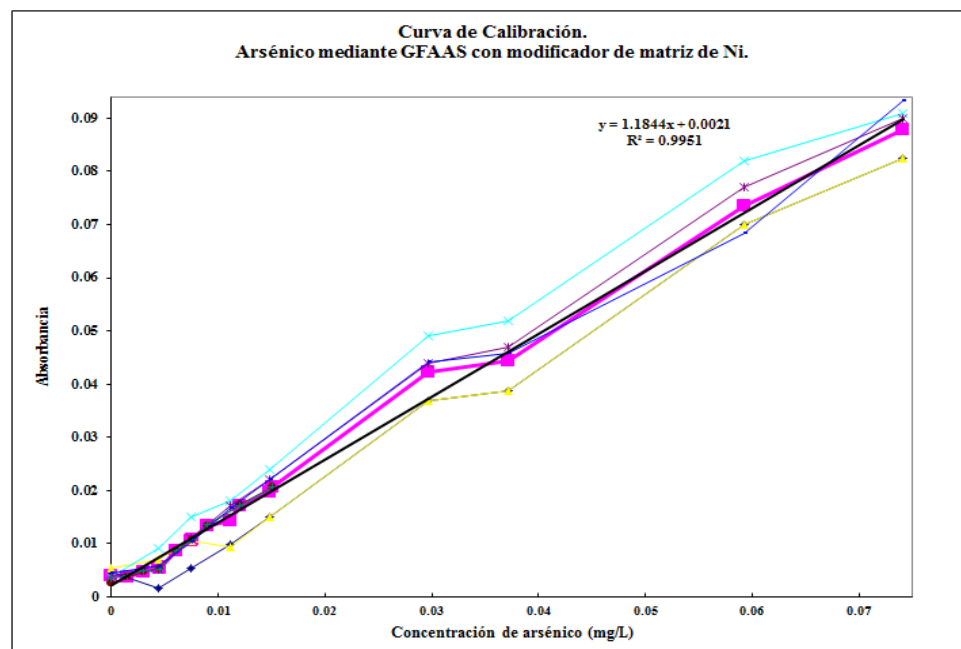


Figura 17.- Determinación cuantitativa de arsénico utilizando Ni como modificador de matriz

Sin embargo, el níquel está presente en forma de óxido en los catalizadores utilizados para la producción de metanol y el monitoreo de éste es indispensable para asegurar que su concentración en el

agua residual permanece por debajo de los límites establecidos en la Norma antes descrita. Experimentalmente se ha observado que su uso en el análisis de arsénico genera la interferencia conocida como efecto de memoria, en la que cantidades residuales de níquel permanecen impregnadas en la superficie del tubo de grafito y provocan interferencia cuando se analiza este elemento, además, la reproducibilidad es baja.

Por otro lado, de la curva de calibración obtenida con el modificador de matriz de paladio, se obtiene un coeficiente de correlación $r^2 = 0.9865$ en un intervalo de concentraciones de 0.02 a 0.20 ppm (Figura 18). De acuerdo con la Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001 [27], para que un método analítico aporte resultados estadísticamente confiables, el coeficiente de correlación debe tener un valor mínimo de 0.995, por lo que el uso de este elemento como modificador de matriz en el análisis de As no es adecuado.

Después de estos trabajos, el DCQ está interesado en establecer un método utilizando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores de matriz porque de acuerdo a la literatura, la combinación de éstos ha sido empleada por Sánchez-Santiago-Rojas [28] en la determinación de cadmio por esta técnica analítica y, de acuerdo a sus investigaciones cinéticas, se determinó que en presencia de Pd y Mg, se favorecen las interacciones Cd-Pd y Cd-Mg, dando como resultado una mayor estabilidad térmica del analito.

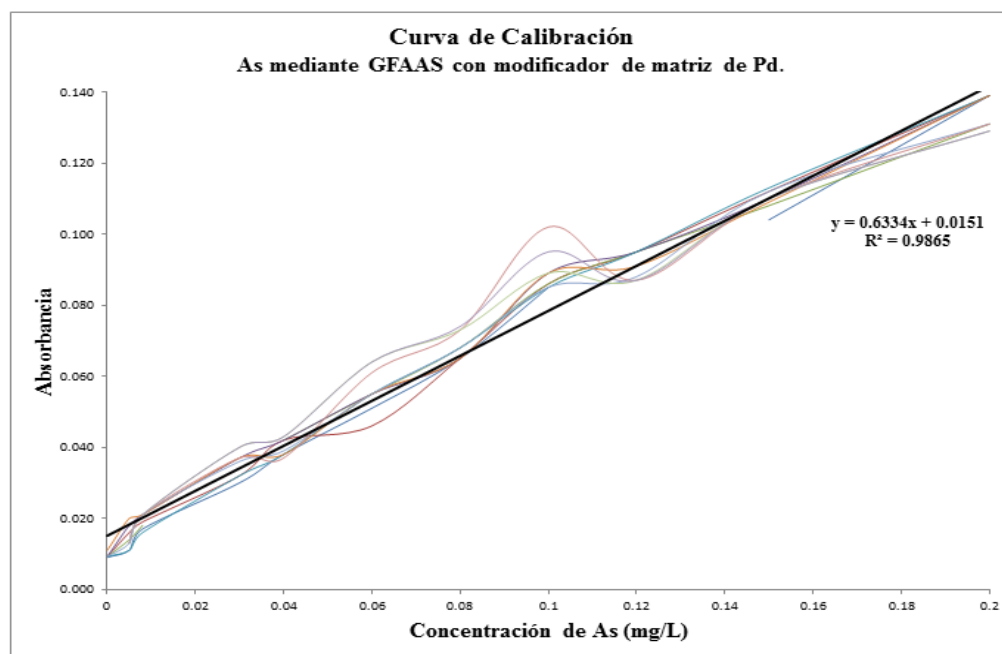


Figura 18.- Determinación cuantitativa de arsénico utilizando Pd como modificador de matriz

Debido a que los modificadores de matriz mencionados han sido catalogados por diversos grupos de trabajo como universales [28], se espera que el comportamiento de éstos ante la presencia de arsénico sea similar a la reportada y con ello, pueda establecerse un método estadísticamente confiable que permita su cuantificación dentro de los límites establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 de 0.2 a 0.4 mg/L como límite máximo diario y de 0.1 a 0.2 mg/L como límite promedio mensual en los diferentes cuerpos receptores de desechos (Tabla 6) [13].

Capítulo II

Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen brevemente los procedimientos que se utilizaron para diseñar, optimizar y validar un método analítico que permite la determinación cualitativa y cuantitativa de arsénico en aguas residuales provenientes de la industria petroquímica no básica así como las propiedades y/o características de los materiales y equipos empleados en su desarrollo.

Desarrollo experimental

En este trabajo se reporta el establecimiento y validación de un método analítico para determinar arsénico en el agua residual que descarga el Complejo Petroquímico Independencia a la red fluvial de la comunidad de San Martín Texmelucan a través de dos cuerpos de descarga conocidos como Emisor I y Emisor II. Considerando que el arsénico está presente en este centro de trabajo como impureza en las materias primas empleadas en la producción de metanol, especialidades petroquímicas y en reactivos químicos destinados al control de calidad, se espera que su concentración en el agua residual y de proceso, sea a niveles traza.

De acuerdo a las especificaciones aplicables en México a las descargas de aguas residuales descritas en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, a la naturaleza química del arsénico y a la disponibilidad de materiales, métodos y equipos, la técnica analítica empleada es la Absorción Atómica Electrotérmica con el uso de nitrato de magnesio y nitrato de paladio como modificadores de matriz.

La primera etapa consiste en establecer las condiciones óptimas de trabajo que incluyen: definir la concentración de cada uno de los modificadores de matriz para obtener máxima respuesta analítica y diseñar un programa de temperatura que permita que los procesos de secado, calcinación y atomización de la muestra minimicen los errores analíticos debidos a interferencias físicas y químicas.

En la segunda etapa se utilizan modelos matemáticos y herramientas estadísticas para encontrar los límites de detección, de cuantificación, curva de calibración, precisión y exactitud del método analítico.

Finalmente, se analizan muestras de agua residual de los diferentes sistemas de descarga y los resultados obtenidos son reportados a las autoridades correspondientes de este centro de trabajo.

2.1 Materiales y equipos

Los disolventes y reactivos utilizados en este trabajo son de grado analítico adquiridos de marcas comerciales como AccuTrace™ y Sigma Aldrich.

Disolución estándar de arsénico de 1,002 mg/L, marca AccuTrace™ en matriz acuosa de ácido nítrico al 2 %. Lote B7065113.

Disolución estándar de nitrato de paladio, Pd(NO₃)₂, al 1 % marca AccuTrace™ en matriz acuosa de ácido nítrico al 2 - 5 %. Lote 212125048

Nitrato de Magnesio Mg(NO₃)₂, sólido. Marca Sigma-Aldrich. Pureza: 99%

Se emplearon directamente y en forma de disoluciones acuosas elaboradas con material volumétrico verificado y/o calibrado con patrones de referencia validados por empresas externas certificadoras.

El equipo de análisis es un Espectrómetro de Absorción Atómica Electrotérmica marca GBC, modelo Avanta equipado con un sistema de atomización electrotérmica modelo GF System 3000, un sistema de inyección automática modelo PAL 3000 y sistema de corrección de fondo de fuente continua (lámpara de deuterio). La configuración del equipo se realiza con la PC a través del software GBC Avanta ver. 1.32, propiedad del fabricante, en el sistema operativo Windows.

Lámpara de cátodo hueco de arsénico y tubos de grafito con cubierta pirolítica, particionado, de alta pureza. Marca Varian

2.2 Métodos analíticos

2.2.1 Establecimiento de la concentración óptima de los modificadores de matriz

Se utilizaron 15 disoluciones estándar de arsénico de 0.10 mg/L mezcladas con modificadores químicos a diferentes concentraciones y fueron analizadas en el Espectrómetro de AAE. Todos los estándares se trataron térmicamente a 90 – 110°C, 250 – 300°C y 2,200°C para los procesos de secado, calcinación y atomización respectivamente; estos parámetros son los recomendados por el fabricante del equipo cuando no se utilizan modificadores químicos [Anexo A].

La concentración óptima de nitrato de magnesio se determinó mediante un perfil de concentración en el intervalo de 100 a 3,000 mg/L. Después de analizar 5 réplicas de cada estándar, se elaboró un gráfico de Absorbancia vs concentración y se encontró que los mejores resultados se obtienen a una concentración de 300 mg/L con una absorbancia de 0.063 ± 0.003 y coeficiente de variación del 5.4 %; lo que indica un aumento de 0.028 unidades de absorbancia con respecto a la señal analítica obtenida del estándar de arsénico sin modificador químico de 0.035 ± 0.002 y coeficiente de variación del 5.7 %.

Bajo el mismo procedimiento analítico, se determinó la concentración del modificador de nitrato de paladio a través de un perfil de concentración de 50 a 2,000 mg/L y a partir del gráfico de Absorbancia vs Concentración, se encontró que la mezcla de modificadores de matriz de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a 300 mg/L y $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ a 300 mg/L generan la mejor respuesta analítica con una absorbancia de 0.077 ± 0.0016 y coeficiente de variación de 2.1%, que indica un aumento total de 0.042 unidades de absorbancia con respecto a la señal obtenida del estándar de arsénico sin modificadores químicos.

2.2.2 Diseño de un programa de temperatura

Se utilizaron disoluciones estándar de arsénico de 0.10 mg/L con los modificadores de matriz a 300 mg/L cada uno y fueron analizados en el Espectrómetro de AAE. Durante todos los análisis la inyección de la muestra se realizó en frío y el proceso de secado permaneció en el intervalo de temperatura de 90 – 110°C.

Para optimizar el proceso de atomización, se realizó un perfil de temperatura en el intervalo de 2,000 a 2,400 °C manteniendo la temperatura de calcinación en el intervalo de 250 – 300 °C. Después de analizar 4 réplicas de cada estándar, se construyó un gráfico de Temperatura vs Absorbancia y se determinó que la temperatura de atomización que proporciona la mejor respuesta analítica es de 2,200 °C con una absorbancia de 0.093 ± 0.0026 .

Siguiendo el mismo método, se optimizó la etapa de calcinación mediante un perfil de temperatura en el intervalo de 300 a 1,400 °C manteniendo la temperatura de atomización a 2,200 °C. Finalmente, se encontró que el tratamiento térmico que proporciona la mejor respuesta analítica es a 90 – 110°C, 1,100 – 1,200 y 2,200 °C para los procesos de secado, calcinación y atomización respectivamente.

2.2.3 Límite de detección

El límite de detección se determinó considerando la metodología de Perkin Elmer [30] y consistió en preparar dos estándares de arsénico de 20 y 40 mg/L con la mezcla de modificadores de matriz a 300 mg/L y realizar la lectura utilizando el programa de temperatura diseñado en la etapa anterior. La secuencia de análisis fue: blanco – estándar de baja concentración – blanco – estándar de alta concentración repetida hasta obtener 15 grupos de datos, replicados tres veces cada uno.

Se promediaron las señales analíticas de los blancos medidos inmediatamente antes y después de cada estándar y se realizó la corrección correspondiente; en seguida, se calculó la absorbancia promedio de los datos corregidos de los estándares de baja y alta concentración, que fueron 0.018 ± 0.004 y 0.037 ± 0.005 respectivamente.

Con los resultados obtenidos se comparó la razón entre concentración de los estándares de arsénico ($40 \text{ ppm} / 20 \text{ ppm}$)=2, con la razón entre las absorbancias obtenidas experimentalmente ($0.037 / 0.018$)= 2.06, y dada la similitud de los resultados, se calculó el límite de detección a través de la expresión matemática:

$$\text{Límite de detección} = \frac{\text{Concentración del estándar} \times 3 \text{ desviación estándar}}{\text{Absorbancia promedio}}$$

Con este procedimiento, el límite de detección de 15.09 mg/L.

El límite de cuantificación se determinó considerando la absorbancia promedio de los blancos y la expresión matemática:

$$\text{Límite de cuantificación} = Y_b + 10\sigma_b$$

Donde Y_b representa la absorbancia promedio del blanco y σ_b su desviación estándar. El resultado obtenido en unidades de absorbancia se transforma después a unidades de concentración utilizando la ecuación de regresión que mejor se ajusta a los datos de la curva de calibración. El límite de cuantificación obtenido después del tratamiento matemático es de 0.0667 mg/L.

2.2.4 Curva de Calibración

La curva de calibración se realizó utilizando el método del estándar externo. Se prepararon 16 disoluciones estándar de arsénico en el intervalo de concentraciones de 0.01 a 0.15 mg/L mezcladas con los modificadores de matriz a 300 mg/L. El espectrómetro de AAE se programó para realizar el tratamiento térmico de la muestra de acuerdo a lo establecido en la sección 2.2.2.

Se analizó el grupo de estándares considerando 8 réplicas para cada uno y se calculó su absorbancia promedio y desviación estándar. Cada etapa del proceso se repitió durante 9 días de forma sistemática con la finalidad de minimizar los errores sistemáticos.

Con el conjunto de datos, se promediaron las señales analíticas de cada estándar y se elaboraron gráficos de Absorbancia vs concentración. Después de utilizar el modelo de regresión lineal por mínimos cuadrados, se concluyó que la absorbancia de los estándares de arsénico con respecto a su concentración, tienen una dependencia lineal descrita por la ecuación $Y = 0.0007x + 0.0088$ en un intervalo de concentración de 0.02 a 0.10 mg/L y coeficiente de determinación (r^2) de 0.9954.

2.2.5 Análisis de agua residual

Se analizaron muestras compuestas de agua residual obtenidas de acuerdo a lo establecido en el apartado 3.18 de la NOM-001-ECOL-1996. Una muestra compuesta resulta de mezclar muestras simples según lo indicado en la tabla 8.

Frecuencia de muestreo			
Horas por día que opera el proceso generador de descarga	Número de muestras simples	Intervalo de tiempo entre toma de muestras simples (horas)	
		Mínimo	Máximo
Menor que 4	Mínimo 2	---	---
De 4 a 8	4	1	2
Mayor que 8 y hasta 12	4	2	3
Mayor que 12 y hasta 18	6	2	3
Mayor que 18 y hasta 24	6	3	4

Tabla 8.- Frecuencia de muestreo de aguas residuales [13]

Para conformar la muestra compuesta, el volumen de cada una de las muestras simples deberá ser proporcional al caudal de la descarga en el momento de su toma y se determina mediante la expresión matemática:

$$VMS_i = VMC \left(\frac{Q_i}{Q_t} \right)$$

Donde:

VMS_i: Volumen de cada una de las muestras simples “i” en litros

VMC: Volumen necesario de la muestra compuesta para realizar la totalidad de los análisis, en litros.

Q_i: Caudal medido en la descarga al momento de tomar la muestra.

Q_t: $\sum Q_i$ hasta Q_n en litros por segundo.

En vasos de precipitados de 250 mL, se transfirieron alícuotas de muestra compuesta de 100 mL y se adicionaron 1 mL de HNO₃ concentrado y 2 mL de H₂O₂ al 30 % u.p., en seguida se llevaron a ebullición hasta obtener un volumen de aproximadamente 50 mL. Una vez que se enfriaron a temperatura ambiente, se agregó la mezcla de modificadores de matriz a 300 mg/L y se aforó con agua destilada en matraces volumétricos. Finalmente, se trasladó la muestra a frascos de polietileno para su almacenamiento.

Después de realizar el análisis del agua residual con el método analítico desarrollado, se encontró que la concentración de arsénico es menor al límite de detección de 15 mg/L.

Capítulo III

Resultados y su discusión

En este capítulo se justifica el uso de los modificadores de matriz en el análisis de arsénico, la necesidad de desarrollar un tratamiento térmico adecuado y la validación el método analítico mediante parámetros estadísticos como límite de detección, de cuantificación, intervalo de linealidad, etc. Finalmente se analizan muestras compuestas de aguas residuales y se discute si los resultados obtenidos cumplen con las necesidades analíticas descritas en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996.

Resultados y su discusión

El interés del Departamento de Control Químico de este centro de trabajo en implementar un método confiable para monitorear el contenido de arsénico en las aguas residuales y de proceso, se fundamenta en la norma oficial mexicana NOM-001-ECOL-1996 (Tabla 6) [13].

La determinación de arsénico a niveles traza mediante la Espectroscopia de AAE sugiere el uso de modificadores de matriz para prevenir la pérdida de átomos durante el tratamiento térmico de la muestra [12]. En el CPI se han desarrollado metodologías de análisis que consideran el uso de modificadores químicos tradicionales como el níquel y el paladio, sin embargo, los resultados no han sido satisfactorios. Como se describió en la sección 4.4, la curva de calibración obtenida con el uso del modificador de matriz de níquel muestra una dependencia lineal con un coeficiente de correlación $r = 0.9975$ en un intervalo de concentraciones de 0.0045 a 0.075 mg/L, a pesar de estos resultados analíticos aceptables, no fue posible su implementación debido a que originaba efectos de memoria y el análisis de níquel resultaba afectado. Por otro lado, el paladio mostró un coeficiente de correlación de 0.9932 en el intervalo de concentraciones de 0.02 a 0.20 mg/L, apenas por debajo del límite establecido en la norma NMX-AA-051-SCFI-2001 de 0.995 [27].

Después de consultar en la literatura, se encontró que Sánchez-Santiago-Rojas determinaron el efecto de los modificadores de matriz de nitrato de magnesio y nitrato de paladio combinados en el análisis de Cadmio. Con base en sus resultados, se encontró que en presencia de Pd y de la mezcla Pd + Mg, se detecta un aumento en la temperatura de aparición del vapor atómico, lo que sugiere la formación de compuestos intermetálicos del tipo Cd-Mg y Cd-Pd, permitiendo el uso de temperaturas superiores para el tratamiento térmico de la muestra [28].

Siguiendo la metodología reportada por este grupo de trabajo y considerando que los modificadores de paladio se han propuesto como universales para esta técnica analítica y pueden emplearse con $Mg(NO_3)_2$ para el mismo fin [12], el DCQ espera que la mezcla de estos modificadores químicos permitan el desarrollo de un método que satisfaga las necesidades analíticas de las normas antes descritas y pueda monitorear con confianza el contenido de arsénico en las aguas residuales que descarga a la comunidad, asegurando así que no se pone en riesgo la salud humana y el medio ambiente.

3.1 Efectos de los modificadores de matriz $Mg(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ en la determinación de arsénico por AAE.

En la primera etapa de este trabajo, se analizaron disoluciones estándar de arsénico de 0.10 mg/L mediante Absorción Atómica Electrotérmica utilizando nitrato de magnesio como modificador de matriz. El tratamiento térmico se realizó a las temperaturas de 90 – 110°C, 250 – 300°C y 2,200°C para los procesos de secado, calcinación y atomización respectivamente.

Debido a que los estándares de arsénico se encuentran en una matriz acuosa, ligeramente ácida y no presentan viscosidad elevada, la inyección de la muestra al horno de grafito se realizó en frío, agregando de forma automática un volumen de 40 μ L por cada lectura. La inyección de la muestra en el análisis por AAE es fundamental en la reproducibilidad de los resultados; en nuestro trabajo, volúmenes menores al indicado, mostraban poca reproducibilidad y sensibilidad durante la lectura mientras que, volúmenes superiores provocaban pérdida debido a su retención en el capilar de inyección o expulsión al momento de activar el flujo de gas.

De acuerdo con la disponibilidad de reactivos en este centro de trabajo, se utilizó helio grado analítico como gas de arrastre a un flujo de 3.0 L/min durante las etapas de secado, calcinación y limpieza del horno para asegurar que los productos de combustión y/o partículas carbonosas formadas a consecuencia de la descomposición de la muestra fueran expulsadas del horno antes de la lectura. En la etapa de atomización no se utilizó el flujo de gas para permitir el máximo tiempo de residencia del analito en el paso óptico.

Los estándares de arsénico se prepararon de forma independiente, en material volumétrico de vidrio calibrado con estándares certificados para este fin. Todas las operaciones se realizaron de forma sistemática para minimizar el grado de error bajo condiciones ambientales normales.

De acuerdo con la literatura [5], cuando se utiliza el nitrato de magnesio como modificador químico en el análisis de arsénico, se sugiere agregarlo a una concentración de 1,000 mg/L mediante métodos de co-adición, sin embargo, esta cantidad debe optimizarse de acuerdo a las condiciones particulares de trabajo. Las disoluciones estándar de arsénico fueron pre-mezcladas con el modificador químico en el intervalo de concentraciones de 0 – 3,000 mg/L. Experimentalmente se registró la absorbancia de 5 réplicas de cada estándar [Anexo B] y con los resultados promedio se elaboró un perfil de concentración (Figura 19); al mismo tiempo, se analizaron los gráficos de Absorbancia vs tiempo (Figura 20) que permiten visualizar el comportamiento del analito durante la atomización a través de sus bandas de absorción.

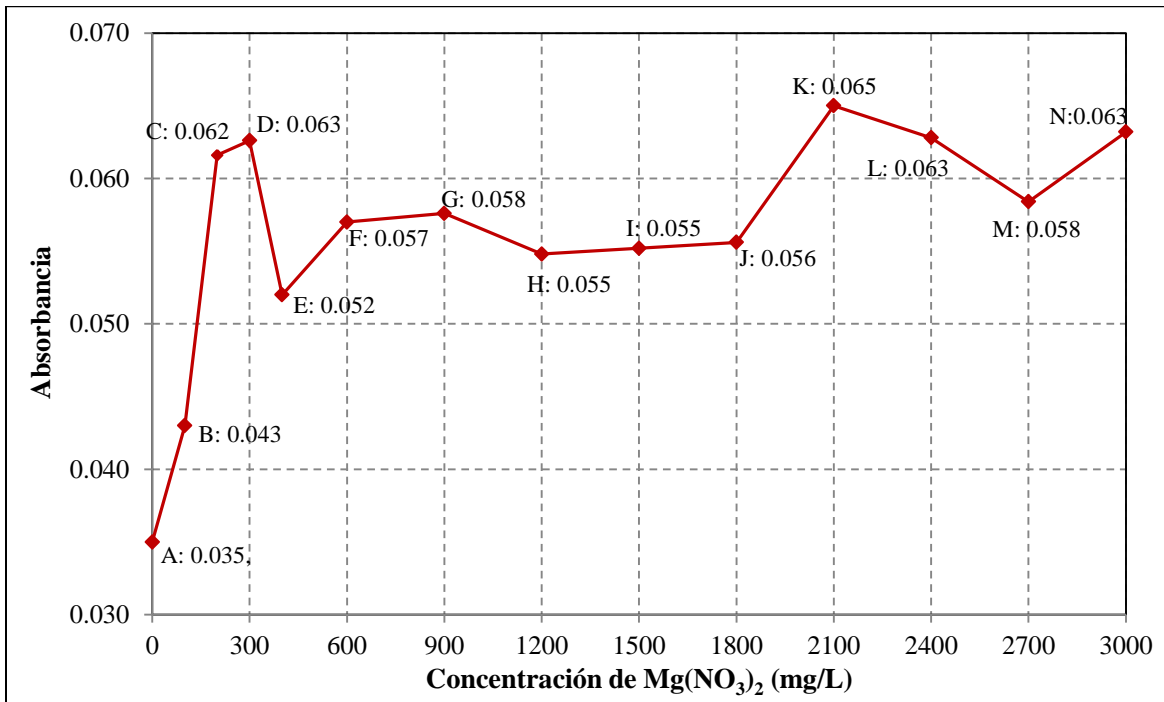


Figura 19.- Perfil de concentración de Mg(NO₃)₂ en disoluciones estándar de arsénico 0.10 mg/L

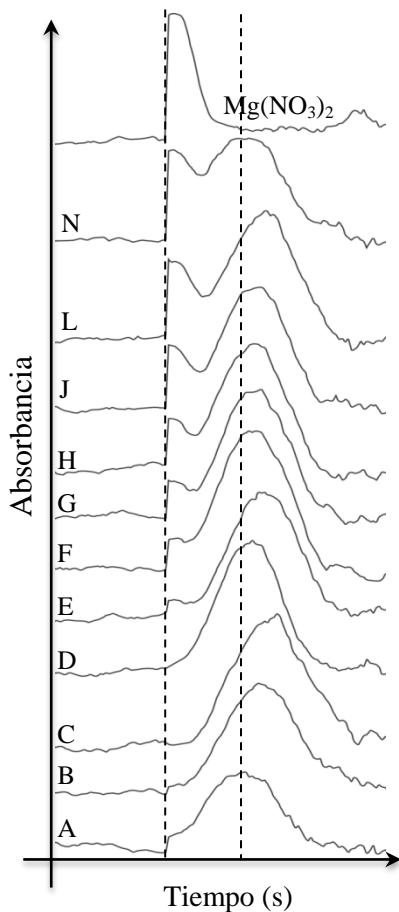


Figura 20.- Gráficos de Abs vs Tiempo, perfil de concentración de Mg(NO₃)₂

Muestra	Concentración de Mg(NO ₃) ₂ mg/L	Absorbancia promedio
A	0	0.035 ± 0.002
B	100	0.043 ± 0.004
C	200	0.062 ± 0.003
D	300	0.063 ± 0.003
E	400	0.052 ± 0.004
F	600	0.057 ± 0.005
G	900	0.058 ± 0.005
H	1,200	0.055 ± 0.008
I	1,500	0.055 ± 0.004
J	1,800	0.056 ± 0.005
K	2,100	0.065 ± 0.007
L	2,400	0.063 ± 0.005
M	2,700	0.058 ± 0.005
N	3,000	0.063 ± 0.003

Tabla 9.- Absorbancias promedio experimentales de disoluciones estándar de arsénico 0.10 mg/L con modificador químico de Mg(NO₃)₂

En la figura 19 se presenta la respuesta analítica del Espectrómetro de Absorción Atómica Electrotérmica durante la atomización de arsénico en presencia de $Mg(NO_3)_2$ a diferentes concentraciones. La cantidad óptima será aquella que brinde la mejor respuesta analítica con el menor consumo posible de reactivos y que proporcione bandas de absorción simétricas y preferentemente estrechas.

De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 9, Figura 19), se puede apreciar que cuando el $Mg(NO_3)_2$ se adiciona a 300, 2,100, 2,400 y 3,000 mg/L, se alcanza la máxima señal analítica con absorbancias de 0.063 ± 0.003 , 0.065 ± 0.007 , 0.063 ± 0.005 y 0.063 ± 0.003 respectivamente, lo que representa un aumento de la respuesta analítica en 0.028 unidades de absorbancia con respecto al estándar de arsénico sin modificador químico.

Por su parte, en la figura 20 se representan las bandas de absorción de cada estándar durante la atomización. Como se puede observar, la banda de absorción del estándar sin modificador químico (A), es poco simétrica, ancha y del lado izquierdo, se observa un salto de la línea base a la curvatura de banda, lo que puede indicar que la atomización del analito no es uniforme y posibles pérdidas del mismo.

Cuando el $Mg(NO_3)_2$ se agrega a 100, 200 y 300 mg/L (B, C y D) se observa que el máximo de las bandas de absorción se desplaza ligeramente a la derecha con respecto a la señal del estándar sin modificador, este hecho puede atribuirse a que se genera un efecto de estabilidad térmica del analito haciendo que la atomización tenga lugar a temperaturas ligeramente superiores, así mismo, se observa que las bandas de absorción ya no presentan saltos y su intensidad aumenta. De las 3 curvas mencionadas, la que corresponde a la adición de 300 mg/L (D), presenta la mayor simetría y se asemeja a una curva Gaussiana.

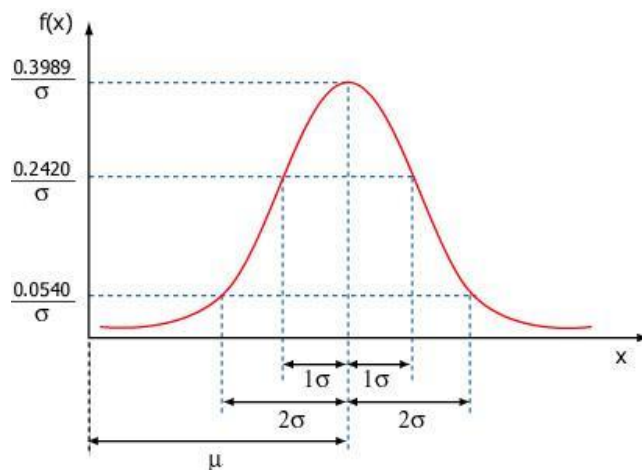


Figura 21.- Curva Gaussiana, representa la distribución de una variable aleatoria continua.

En estadística, una curva Gaussiana es una función de densidad de probabilidad (Figura 21) y un modelo matemático que se utiliza para representar el comportamiento de una característica particular de una población muestral a través de la media y la desviación estándar ; se conoce como distribución normal. La curva es simétrica con respecto a su media y cuanto mayor sea la desviación estándar, más ancha es e indica que el proceso que se analiza tiene mayor variabilidad [31]

Aplicado al fenómeno de estudio, si la banda de absorción es simétrica, estrecha y aguda, significa que la atomización del arsénico es uniforme; esto implica que la aparición del vapor atómico y la absorción de la radiación son procesos con mayor eficiencia.

Por su parte, en las bandas de absorción obtenidas cuando el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ está presente en concentraciones por arriba de los 400 mg/L (E – N), se observa la aparición de una banda de absorción adicional al lado izquierdo de la señal analítica correspondiente al arsénico y se maximiza conforme aumenta la concentración del modificador químico. Este hecho evidencia que a altas concentraciones el modificador genera un tipo de interferencia en el análisis.

De acuerdo con la literatura, las líneas de emisión del magnesio comunes en absorción atómica corresponden a las longitudes de onda de 285.2 y 202.6 nm, mientras que para el arsénico son 193.7, 189.0 y 197.2 nm [30]. Como puede notarse, la línea de absorción del As de 197.2 nm es próxima a la de 202.6 nm del Mg con apenas 5.2 nm de diferencia. Las líneas de emisión de las fuentes de cátodo hueco son muy estrechas, por lo que es rara la interferencia debida a la superposición de líneas; para que exista esta interferencia, la separación entre las dos líneas tendría que ser menor de aproximadamente 0.1 Angstrom [24]. Esta condición no se cumple en nuestro caso y además, durante todos los análisis el equipo se configuró para trabajar con la línea más común de As en absorción atómica que es 193.7 nm. Por tanto, se asume que elevadas concentraciones de modificador químico, se producen interferencias físicas o químicas que pueden atribuirse a la formación de productos de combustión o partículas carbonosas que dispersan la radiación, pero que pueden eliminarse con tratamiento térmico de la muestra previo a la atomización.

De esta manera, la señal analítica de los estándares con modificador químico a 2,100, 2,400 y 3,000 mg/L que es de 0.065 ± 0.007 , 0.063 ± 0.005 y 0.063 ± 0.003 respectivamente, corresponden a la absorbancia del analito más la absorbancia debida a las interferencias generadas por el modificador químico a temperaturas inferiores a la de atomización.

Con base en lo antes expuesto, se determinó que la concentración óptima de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ para este análisis es de 300 mg/L, generando una respuesta analítica de 0.063 ± 0.003 unidades de absorbancia con un coeficiente de variación del 5.4%.

Cuando se utiliza la combinación de $Mg(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ como modificadores de matriz en el análisis de arsénico, se sugiere integrarlos mediante métodos de co-adición en concentraciones de 1,000 y 1,500 mg/L respectivamente [5], sin embargo, como se vio en la etapa anterior, las condiciones de trabajo juegan un papel fundamental en el funcionamiento y desempeño de los reactivos químicos.

Es así que se elaboraron nuevas disoluciones estándar de arsénico de 0.10 mg/L pre-mezcladas con $Mg(NO_3)_2$ a 300 mg/L y se analizaron con el mismo tratamiento térmico, flujo de gas y volumen de inyección de muestra agregando $Pd(NO_3)_2$ en el intervalo de concentraciones de 0 – 2,000 mg/L como segundo modificador químico.

Experimentalmente se registró la absorbancia de 5 réplicas de cada estándar [Anexo C] y con los resultados promedio, se elaboró un perfil de concentración y se analizaron los gráficos de Absorbancia vs tiempo (Figura 23).

De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 10, Figura 22), se puede apreciar que en la zona de baja concentración, de 150 a 300 mg/L, se alcanzan absorbancias en el intervalo de 0.074 a 0.077 unidades, mientras que a partir de 400 mg/L, la absorbancia incrementa considerablemente de 0.082 hasta 0.114 unidades; en una primera aproximación se puede interpretar que mientras más grande sea la concentración de $Pd(NO_3)_2$, la respuesta analítica del analito será mayor, sin embargo, este concepto puede ser erróneo.

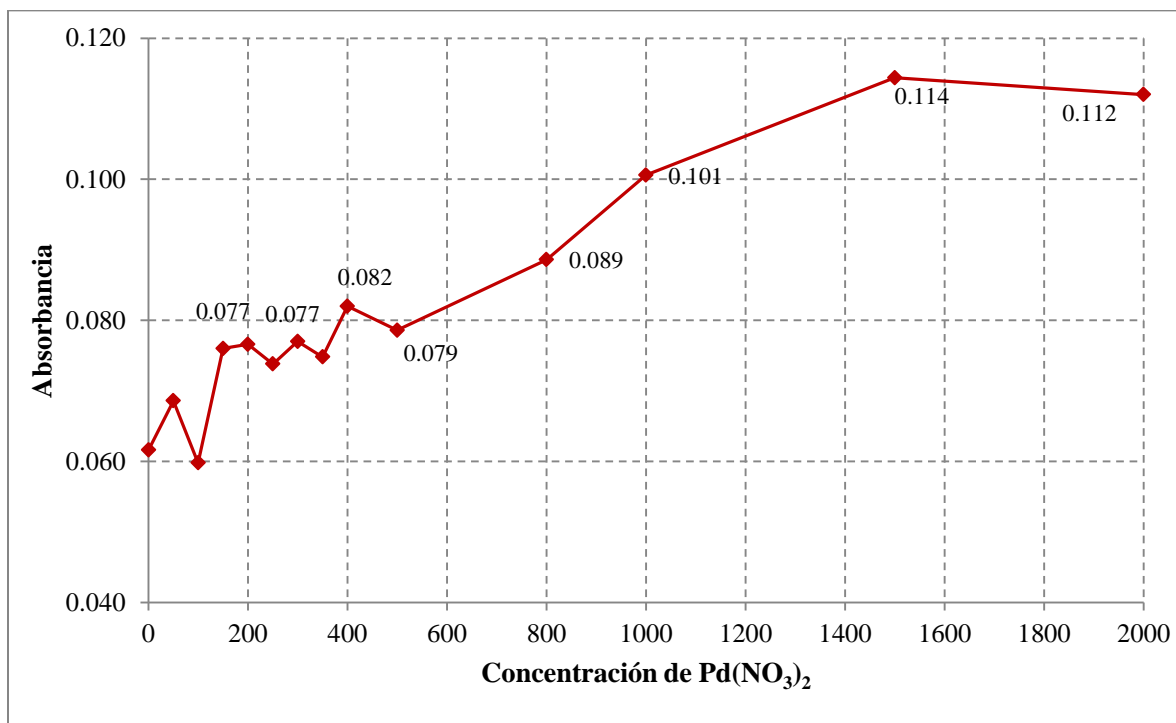


Figura 22.- Perfil de concentración de $Pd(NO_3)_2$ en disoluciones estándar de arsénico 0.10 mg/L con $Mg(NO_3)_2$ a 300 mg/L

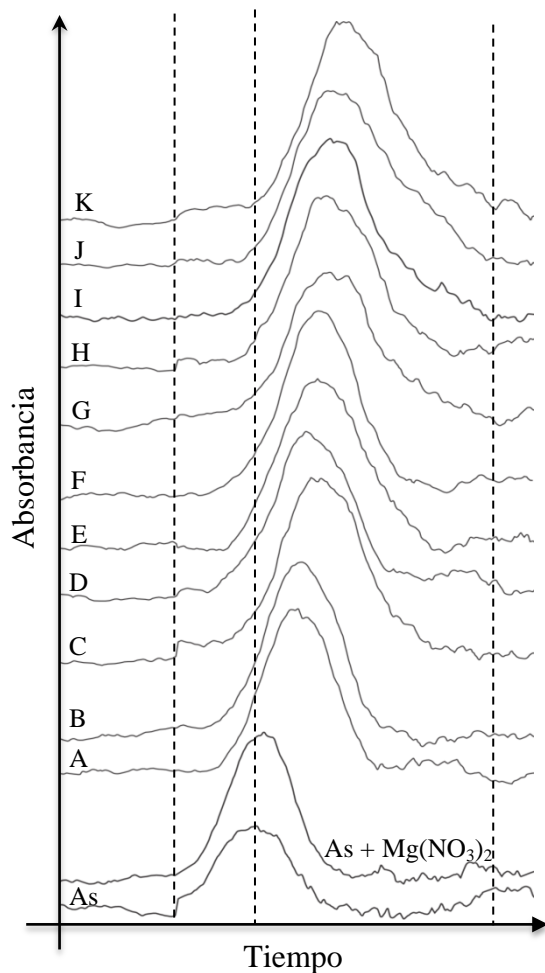


Figura 23.- Gráficos de Abs vs Tiempo, perfil de concentración de Pd(NO₃)₂

Muestra	Concentración de Pd(NO ₃) ₂ mg/L	Absorbancia promedio
As 0.1 mg/L	0	0.035 ±0.003
As + Mg(NO ₃) ₂	0	0.062 ±0.005
A	50	0.069 ±0.010
B	100	0.060 ±0.005
C	150	0.076 ±0.007
D	200	0.077 ±0.004
E	250	0.074 ±0.007
F	300	0.077 ± 0.002
G	350	0.075 ±0.007
H	400	0.082 ±0.006
I	500	0.079 ±0.006
J	800	0.089 ±0.005
K	1,000	0.101 ±0.005
L	1,500	0.114 ±0.004
M	2,000	0.112 ±0.006

Tabla 10.- Absorbancias promedio experimentales de disoluciones estándar de arsénico 0.10 mg/L con modificador químico de Pd(NO₃)₂

Como se puede apreciar en la figura 23, la adición de apenas 50 mg/L de Pd(NO₃)₂ (A), provoca que el máximo de la banda de absorción se desplace ligeramente a la derecha con respecto a las del estándar de As sin modificadores químicos y con Mg(NO₃)₂ a 300 mg/L; este comportamiento observado en todos los estándares puede interpretarse como un aumento en la estabilidad térmica del analito. Si la banda de absorción conserva sus propiedades como la simetría y la forma de línea, el desplazamiento de la misma puede indicar que el proceso de atomización y absorción de la radiación se realiza en menor tiempo y con mayor eficiencia.

Cuando el Pd(NO₃)₂ se agrega entre 50 y 250 mg/L (A – E), se observa que las bandas son considerablemente anchas, poco simétricas y con coeficientes de variación elevados del 5.7 al 14%. El coeficiente de variación o desviación estándar relativa es una forma estadística de representar la desviación estándar en forma de porcentaje y permite al analista tener una idea del grado de variabilidad que hay en el fenómeno que se estudia y de la precisión del método analítico [10, 24, 31].

Cuando se adiciona Pd a 300 mg/L [F], se observa que la señal analítica es de 0.077 ± 0.002 unidades, con un coeficiente de variación del 2.1 %; su banda de absorción muestra la mayor simetría con respecto a las anteriores. A concentraciones superiores [G – M], se observa que la absorbancia aumenta de forma considerable y la precisión es del 3.3 al 9.5 %, sin embargo, su forma de línea pierde simetría y se observa que la base del lado derecho de la mayoría, se ensancha conforme aumenta la concentración del modificador.

De acuerdo con la literatura, las líneas de emisión del paladio comunes en absorción atómica corresponden a las longitudes de onda de 244.8, 247.6, 276.7 y 340.5 nm, mientras que para el arsénico son 193.7, 189.0 y 197.2 nm [30]. Como puede notarse, las líneas de absorción de estos elementos se encuentran bastante distanciadas, por lo que se descarta la posibilidad de que el Pd interfiera espectralmente. Por otro lado, el aumento en la concentración de los modificadores genera mayor cantidad de productos de combustión que pueden interferir en el paso óptico si el tratamiento térmico no es el adecuado.

Adicionalmente, el paladio sólido o en disoluciones presenta un elevado costo en el mercado, por lo que emplear este modificador en alta concentración, aumenta el costo económico del análisis completo.

Con base en lo ya expuesto, se puede apreciar que cuando se adiciona la mezcla de $Mg(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ a 300 mg/L c/u a disoluciones estándar de arsénico, se alcanza la señal máxima con una absorbancia de 0.077 ± 0.0016 , lo que representa un aumento de la respuesta analítica en 0.042 unidades de absorbancia con respecto al estándar de arsénico sin modificadores. Por tanto, se concluye que la mezcla de estos modificadores estabiliza térmicamente al analito favoreciendo la atomización a temperaturas superiores.

3.2 Diseño de un programa de temperatura. Optimización de las temperaturas de calcinación y atomización.

El diseño de un programa de temperatura para realizar un análisis por AAE es muy importante dado que la eficiencia del tratamiento térmico de la muestra antes de la atomización, puede favorecer o perjudicar la respuesta analítica del instrumento.

El tratamiento térmico global después de inyectar la muestra al horno se divide en tres etapas: secado o mineralización, calcinación o pirolisis y atomización. En la primera etapa es necesario evaporar el disolvente de la muestra y las temperaturas de trabajo dependerán de las características fisicoquímicas de la matriz como el punto de ebullición y la viscosidad.

En este trabajo, el desarrollo del programa de temperatura se realizó con estándares de arsénico de 0.1 mg/L pre-mezclados con $Mn(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ a 300 mg/L en una matriz acuosa, ácida y con baja viscosidad. Debido a que en el estado de Puebla el punto de ebullición del agua es aproximadamente de 94 °C, la primera etapa térmica se estableció en 90 – 110 °C con un tiempo de retención de 1 segundo para asegurar la evaporación completa del disolvente. Así mismo, todas las adiciones de muestra al horno de grafito se realizaron mediante inyección fría.

Para encontrar la temperatura de atomización que permite la mejor respuesta analítica, se registró la absorbancia de 4 réplicas de estándares de arsénico en presencia y ausencia de los modificadores químicos [Anexo D] que se analizaron mediante un programa de temperatura que permite la calcinación de la muestra a 250 – 300°C y la atomización en el intervalo de temperaturas de 2,000 – 2,400 °C. Con las absorbancias promedio, se realizó un gráfico de Absorbancia vs Temperatura.

T. Atomización (°C)	Blanco	Absorbancia media del estándar de arsénico 0.1 mg/L	
		Con modificadores	Sin modificadores
2,000	0.019 ±0.006	0.091 ±0.008	0.027 ±0.004
2,100	0.014 ± 0.005	0.090 ±0.005	0.023 ±0.002
2,150	0.015 ±0.004	0.091 ±0.004	0.030 ±0.005
2,200	0.014 ± 0.003	0.093 ±0.003	0.027 ±0.005
2,250	0.015 ±0.004	0.081±0.003	0.023 ±0.003
2,300	0.015 ±0.003	0.074 ±0.007	0.020 ±0.001
2,350	0.016 ±0.002	0.069 ±0.002	0.018 ±0.003
2,400	0.018 ±0.003	0.068 ±0.009	0.022 ±0.005

Tabla 11.- Absorbancias promedio experimentales de disoluciones estándar de arsénico 0.10 mg/L con atomización variable en presencia y ausencia de modificadores químicos.

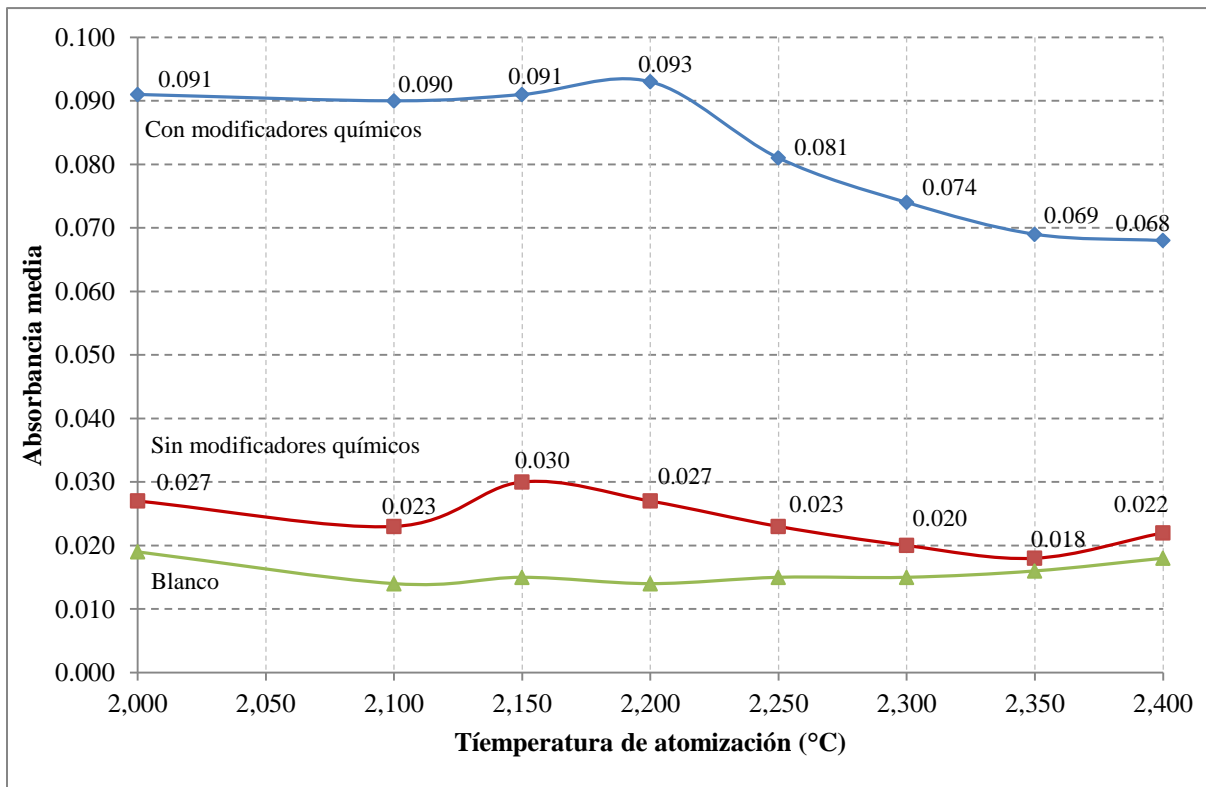


Figura 24.- Perfil de temperatura de Atomización con disoluciones estándar de arsénico 0.10 mg/L

Con base en los resultados experimentales (Tabla 10, Figura 24), se encontró que la mezcla de $Mg(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ a 300 mg/L identificados como “blanco”, generan una respuesta analítica durante la atomización en el intervalo de 0.014 a 0.019 unidades de absorbancia. Como se analizó anteriormente, los elementos Mg y Pd tienen líneas de emisión lo suficientemente alejadas de las del As y es poco probable que absorban radiación electromagnética proveniente de la fuente. Por su parte, la matriz de todos los estándares químicos es acuosa, con ácido nítrico del 1 al 5%; si el tratamiento térmico no es adecuado, existe la posibilidad de que los productos de combustión de la matriz provoquen esa respuesta analítica.

El perfil de temperatura de atomización del estándar de arsénico sin modificadores químicos muestra una pobre respuesta analítica apenas por arriba de la señal del blanco y a 2,150 °C presenta su absorción máxima de 0.030 ± 0.005 unidades de absorbancia. Considerando éstos resultados, se justifica la necesidad de utilizar modificadores químicos para cuantificar este elemento.

Como se puede apreciar, la señal analítica del estándar de arsénico que contiene la mezcla de modificadores químicos muestra un comportamiento uniforme en el intervalo de 2,000 a 2,200 °C, con absorbancias de 0.090 a 0.093 unidades. Por arriba de los 2,200 °C se observa una disminución de hasta 0.025 unidades, lo que representa una disminución de la respuesta del equipo del 27 % .

Finalmente, la atomización deberá tener lugar a la menor temperatura posible que permita la mejor respuesta analítica; esto se debe a que a elevadas temperaturas, los componentes ácidos de la matriz pueden interactuar con el tubo de grafito favoreciendo procesos de oxidación, formación de productos interferentes y disminución de la vida útil del tubo. Por todo lo expuesto anteriormente, se concluyó que la temperatura de atomización óptima para este método analítico es de 2,200 °C al generar una respuesta analítica de 0.093 ± 0.003 unidades de absorbancia.

La última etapa en el diseño del programa de temperatura es la optimización de la calcinación. El tratamiento térmico de una muestra previo a la atomización es indispensable cuando se analizan muestras reales tales como aguas, suelos y muestras biológicas, pues químicamente contienen una gran variedad de compuestos que pueden ocasionar interferencias físicas, químicas o espectrales. En nuestro caso, el método analítico se desarrolla para el análisis de aguas residuales, cuya composición es de diversas sales minerales, de residuos orgánicos procedentes de seres vivos y posiblemente, de compuestos químicos provenientes de los procesos industriales.

T. Calcinación (°C)	Blanco	Absorbancia media del estándar de arsénico 0.1 mg/L		Velocidad de calentamiento en la atomización (°C/s)
		Con modificadores	Sin modificadores	
300	0.014 ±0.003	0.093 ±0.003	0.027 ±0.005	1,900
400	0.015 ±0.004	0.087 ±0.007	0.021 ±0.004	1,800
500	0.019 ±0.005	0.078 ±0.006	0.021 ±0.007	1,700
600	0.012 ±0.004	0.081 ±0.006	0.018 ±0.003	1,600
700	0.014 ±0.003	0.082 ±0.006	0.023 ±0.003	1,500
800	0.02 ±0.005	0.084 ±0.003	0.029 ±0.006	1,400
900	0.014 ±0.003	0.088 ±0.005	0.023 ±0.003	1,300
1,000	0.019 ±0.007	0.096 ±0.005	0.02 ±0.005	1,200
1,100	0.014 ±0.002	0.097 ±0.004	0.017 ±0.003	1,100
1,200	0.018 ±0.003	0.100 ±0.005	0.016 ±0.005	1,000
1,300	0.018 ±0.003	0.089 ±0.007	0.008 ±0.004	900
1,400	0.013 ±0.006	0.083 ±0.005	0.005 ±0.002	800
1,500	0.014 ±0.004	0.073 ±0.005	0.012 ±0.004	700

Tabla 12.- Absorbancias promedio experimentales de disoluciones estándar de arsénico 0.10 mg/L con calcinación variable en presencia y ausencia de modificadores químicos.

Experimentalmente se registró la absorbancia de 4 réplicas de estándares de arsénico de 0.1 mg/L en presencia y ausencia de los modificadores químicos [Anexo E]. Se analizaron a través de un programa de temperatura que permite la atomización a 2,200 °C y la calcinación en el intervalo de temperaturas de 300 – 1,500 °C y con las absorbancias promedio, se realizó un perfil de temperatura.

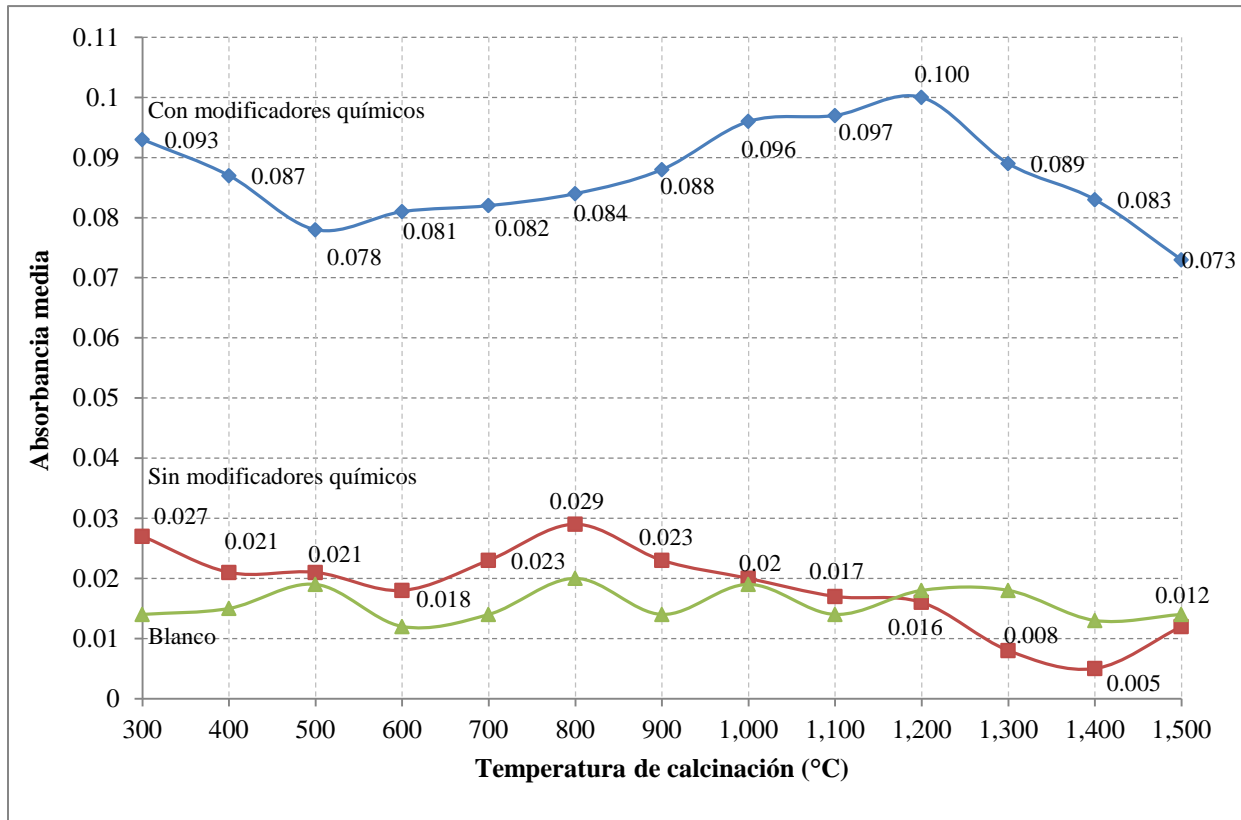


Figura 25.- Perfil de temperatura de Calcinación con disoluciones estándar de arsénico 0.10 mg/L

El perfil de temperatura de calcinación del estándar de arsénico sin modificadores químicos muestra una respuesta analítica deficiente que a partir de 1,000 °C se iguala con la señal del blanco y por arriba de 1,200 °C es todavía menor. La absorbancia máxima se observa a 800 °C con valor de 0.029 ± 0.006 . Esta disminución de la respuesta analítica puede atribuirse a que el tratamiento térmico a temperaturas elevadas provoque la formación de subproductos de arsénico que sean volátiles a temperaturas inferiores o que la energía térmica aplicada en el momento de atomización no sea suficiente para generar el vapor atómico de manera uniforme.

El perfil del estándar de arsénico con modificadores químicos presenta un máximo a 1,200 °C con una absorbancia de 0.100 ± 0.005 y coeficiente de variación de 5.4%. En estas condiciones, la velocidad de calentamiento durante la etapa de atomización es de 1,000 °C/s. A temperaturas superiores e inferiores a ésta, es notoria la disminución de la señal analítica.

Para definir la temperatura de calcinación, se debe seleccionar la temperatura máxima posible que no interfiera en el proceso de atomización y que proporcione la mejor respuesta analítica; con base en esto, se concluyó que la temperatura máxima de calcinación será de 1,200 °C.

Finalmente, el programa de temperatura que proporciona la mejor respuesta analítica es : Secado o mineralización de 90 a 110 °C, Calcinación o pirolisis a una temperatura máxima de 1,100 – 1,200 °C y temperatura de atomización de 2,200 °C con una velocidad de calentamiento de 1,000 °C/s.

3.3 Límite de detección y de cuantificación.

Definir el límite de detección es importante para conocer cuál es la concentración mínima del analito que puede detectarse con cierto nivel de confianza en un método de análisis determinado. En términos formales se define como la concentración de un elemento que produce una señal igual a tres veces el nivel de ruido pico a pico de la línea base; en la literatura se reportan diferentes metodologías para encontrarlo [10, 11, 24, 27, 30, 31].

En este trabajo se reporta el establecimiento del límite de detección utilizando la metodología estándar descrita por Perkin Elmer [30]. Consiste en preparar dos estándares de arsénico; la concentración del primer estándar debe ser aproximadamente igual a 5 veces el límite de detección esperado y el segundo estándar debe ser de aproximadamente dos veces la concentración del primero. Con base en trabajos previos realizados en el CPI, se esperaba que el límite de detección de este método analítico fuera de aproximadamente 4 – 5 µg/L; con esta consideración, la concentración de las disoluciones estándar preparadas fue de 0.02 y 0.04 µg/L pre-mezclados con los modificadores químicos a 300 mg/L cada uno.

A partir de este momento y en el resto del trabajo, se utilizó el programa de temperatura que se diseñó en las etapas anteriores. La secuencia de análisis fue: blanco – estándar de baja concentración – blanco – estándar de alta concentración repetida hasta obtener 15 grupos de datos replicados tres veces cada uno [Anexo F].

Se promediaron las señales analíticas de los blancos medidos inmediatamente antes y después de cada estándar y se realizó la corrección correspondiente sobre la absorbancia de los estándares (Tabla 13)

En seguida, se comparó la razón entre la concentración de los estándares de arsénico con la razón entre las absorbancias medias experimentales, esto es:

$$R_1 = \frac{\text{Std. alta concentración}}{\text{Std. baja concentración}} = \frac{40 \mu\text{g/L}}{20 \mu\text{g/L}} = 2$$

$$R_2 = \frac{\text{Abs. std. alta concentración}}{\text{Abs. std. baja concentración}} = \frac{0.037}{0.018} = 2.06$$

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{2}{2.06} = 0.97$$

Con este modelo matemático se encontró que el método diseñado para la determinación de arsénico con el uso de la mezcla de modificadores de matriz s de 0.015 mg/L.

El límite de cuantificación se puede definir como la menor concentración de un analito que produce una señal analítica suficientemente amplia que puede medirse con precisión y exactitud aceptables bajo las condiciones en las que se desarrolla el método [11, 27]. Matemáticamente se define como:

$$\text{Límite de cuantificación} = Y_b + 10\sigma_b$$

Donde Y_b representa la absorbancia promedio del blanco y σ_b su desviación estándar.

Considerando los resultados obtenidos experimentalmente y aplicando la expresión matemática:

$$\text{Límite de cuantificación} = 0.01480 + 10(0.005557)$$

$$\text{Límite de cuantificación} = 0.01480 + 0.05557$$

$$\text{Límite de cuantificación} = 0.07037$$

El límite de cuantificación del método analítico es 0.07037. Es importante hacer notar que el valor obtenido corresponde a la señal analítica que deberá producir la muestra durante el análisis. Su valor en unidades de concentración se determina a partir de la ecuación matemática de la curva de calibración.

Los límites de detección y de cuantificación son parámetros que deben establecerse para validar un método analítico, sobre todo si se tienen que analizar muestras con concentraciones próximas a estos [11].

3.4 Curva de calibración.

La calibración de un método analítico determina la relación matemática que hay entre la respuesta analítica (absorbancia, altura máxima, área de un pico) y la concentración del analito. La curva de calibración se obtiene al representar gráficamente los datos y ajustarlos a una ecuación matemática que los represente de forma adecuada. El siguiente paso es el de predicción, en el que la señal de respuesta obtenida por una muestra, se utiliza para predecir la concentración desconocida del analito a partir de la curva de calibrado o de la ecuación de ajuste [10, 11]. Existen diversas formas de realizar una curva de calibración; en nuestro trabajo se utilizó la técnica del estándar externo.

Se prepararon disoluciones estándar de arsénico en el intervalo de concentraciones de 0.010 – 0.15 mg/L pre-mezcladas con los modificadores de matriz de $Mg(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ a 300 mg/L y se analizaron en el equipo de AAE registrando las absorbancias de 8 réplicas de cada una [Anexo G].

Se restó entonces la absorbancia media de los blancos para obtener la absorbancia corregida de cada estándar; el blanco corresponde a una disolución ácida acuosa que contiene a los modificadores de matriz. Esta metodología de trabajo se repitió durante 9 días de forma sistemática para considerar la variabilidad del procedimiento analítico y minimizar el grado de error sistemático. La tabla 13 muestra la señal analítica corregida de los estándares.

El error sistemático puede originarse por tres causas principales: los errores instrumentales, causados por el comportamiento no adecuado de los instrumentos, calibraciones deficientes o condiciones de trabajo no adecuadas; los errores de método, que se derivan del comportamiento físico o químico no ideal de los sistemas analíticos y los errores personales, que resultan del descuido, falta de atención o limitaciones personales del experimentador. Este tipo de errores se reproducen de medida a medida, son detectables y pueden ser corregidos [10, 11].

Los errores aleatorios se originan por efectos de variables que no pueden controlarse y que pueden pasar desapercibidas. Este error siempre está presente y no puede ser corregido [10, 11].

Conc. Std. As (µg/L)	Absorbancia corregida									Absorbancia media	σ	C. V. (%)
	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5	Día 6	Día 7	Día 8	Día 9			
10	0.001	0.013	0.003	0.004	0.008	0.013	0.007	0.004	0.014	0.007	0.00479	64.4
15	0.019	0.013	0.008	0.015	0.014	0.016	0.021	0.015	0.022	0.016	0.00453	28.7
20	0.018	0.018	0.025	0.022	0.021	0.019	0.020	0.023	0.022	0.021	0.00232	11.1
30	0.031	0.030	0.030	0.032	0.027	0.027	0.030	0.031	0.027	0.029	0.00196	6.7
40	0.039	0.040	0.038	0.039	0.035	0.037	0.039	0.039	0.035	0.038	0.00179	4.7
50	0.047	0.046	0.043	0.046	0.043	0.046	0.045	0.049	0.045	0.046	0.00210	4.6
60	0.055	0.054	0.051	0.052	0.049	0.056	0.050	0.053	0.051	0.052	0.00235	4.5
70	0.059	0.064	0.057	0.059	0.056	0.062	0.056	0.059	0.057	0.059	0.00276	4.7
80	0.067	0.071	0.062	0.066	0.063	0.068	0.062	0.069	0.063	0.066	0.00340	5.2
90	0.073	0.077	0.071	0.071	0.067	0.075	0.066	0.075	0.072	0.072	0.00371	5.2
100	0.077	0.082	0.079	0.075	0.073	0.080	0.071	0.084	0.077	0.077	0.00416	5.4
110	0.085	0.089	0.082	0.079	0.074	0.081	0.073	0.087	0.080	0.081	0.00537	6.6
120	0.089	0.092	0.087	0.080	0.076	0.084	0.075	0.093	0.084	0.084	0.00635	7.5
130	0.094	0.104	0.091	0.085	0.074	0.085	0.092	0.097	0.103	0.092	0.00935	10.2
140	0.103	0.103	0.089	0.088	0.078	0.082	0.096	0.104	0.100	0.094	0.00978	10.4
150	0.105	0.107	0.104	0.087	0.092	0.094	0.091	0.109	0.108	0.100	0.00875	8.8

Tabla 14.- Absorbancias corregidas de estándares de As para obtener la curva de calibración.

Se construyó un gráfico de absorbancia vs concentración en el que se colocaron de manera independiente las absorbancias de cada estándar registradas día a día así como el conjunto de datos

promedio (Figura 26); en seguida, se buscó un modelo matemático que mejor se ajustara al grupo de datos experimentales.

Para determinar el grado de ajuste, se utiliza el coeficiente de coeficiente de determinación, r^2 , que es un parámetro estadístico que indica el porcentaje de la población total de los datos que puede explicarse a través de la ecuación de ajuste. Entre más próximo sea su valor a 1, mejor será éste.

Como puede notarse en la figura 26, tabla 14, el grado de dispersión de los datos es elevado y sus coeficientes de variación son mayores al 10 % en los estándares de concentraciones frontera, por esta razón, el conjunto se delimitó de tal forma que se asegurara una respuesta analítica con la mayor precisión posible. Si en la zona de baja concentración, de 0 – 0.030 mg/L se consideran solo aquellos que están por arriba del límite de detección, esto es, los resultados a partir de 0.020 mg/L y en la zona de alta concentración a aquellos que tienen un grado de dispersión menor al 10 %, es decir, los resultados obtenidos hasta el estándar de 120 mg/L, se obtiene el gráfico de la figura 27.

Si se observan detenidamente los datos, se puede apreciar que la tendencia de cada uno de los conjuntos tiene un comportamiento no lineal. Con ayuda de una hoja de cálculo se estimó que el modelo matemático polinómico de segundo orden descrito por la función $Y = -3 \times 10^{-6}x^2 + 0.001x + 0.0013$, proporciona un coeficiente de determinación $r^2 = 0.9995$.

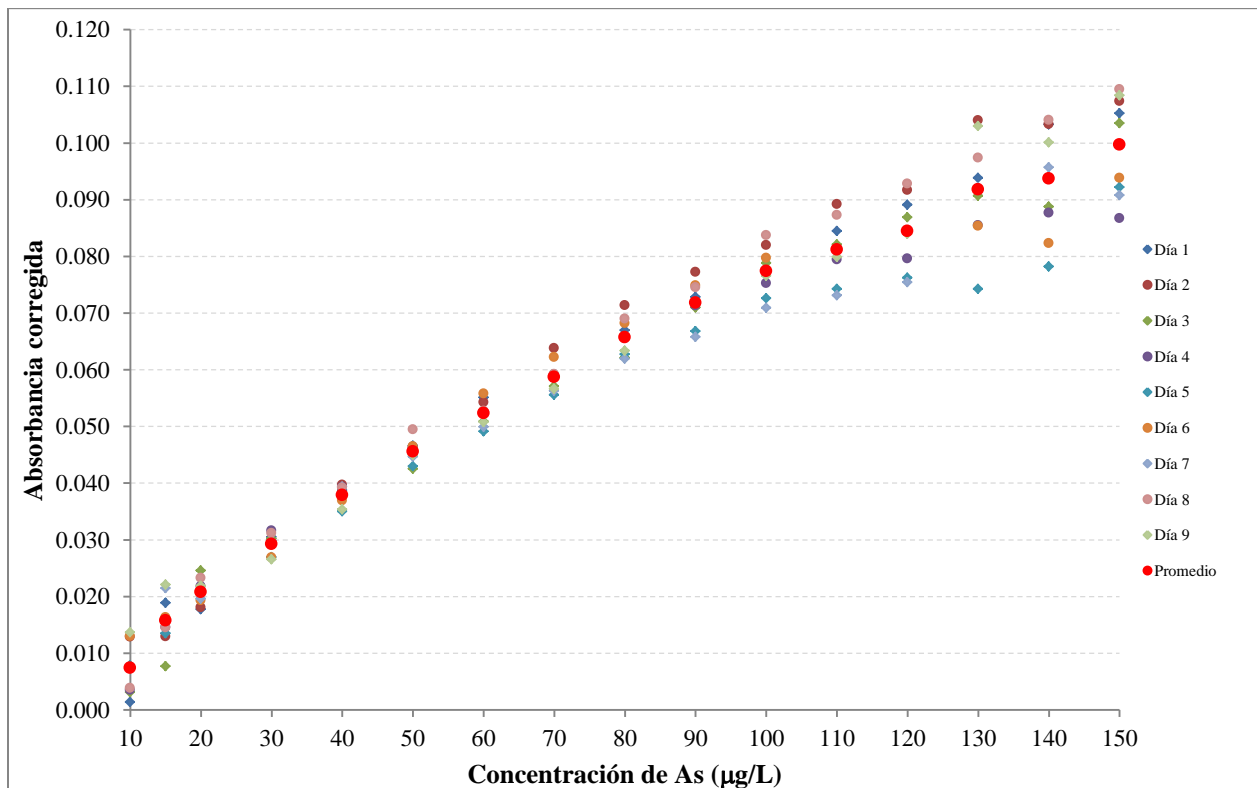


Figura 26.- Gráfico de Abs corregida vs Concentración de As en el intervalo de 0.01 – 0.15 mg/L.

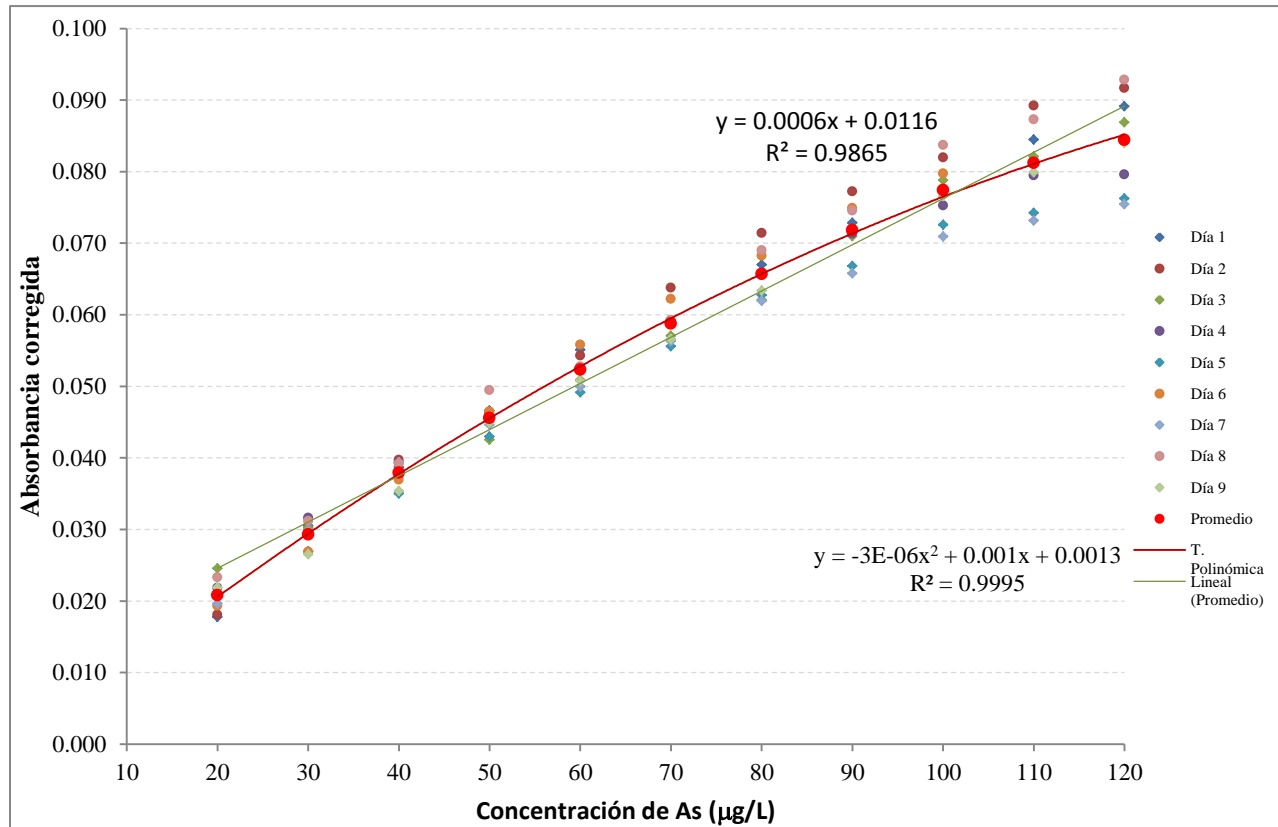


Figura 27.- Gráfico de Abs corregida vs Concentración de As en el intervalo de 0.02 – 0.12 mg/L.

Este valor es muy próximo a 1 y por lo tanto, se ajusta de forma adecuada a los datos experimentales. Si este mismo modelo se aplica a los gráficos obtenidos cada día en forma independiente y en el mismo intervalo de concentraciones, el comportamiento matemático y estadístico es similar [Anexo G].

Cuando se utiliza el modelo matemático de regresión lineal por mínimos cuadrados, se obtiene un coeficiente de determinación de 0.9865. El grado de correlación entre los datos cuando se realiza un ajuste lineal se determina a partir del coeficiente de correlación lineal, r , que es también un parámetro estadístico con valor máximo de ± 1 y puede calcularse a partir de la raíz cuadrada del coeficiente de determinación r^2 . Con estas consideraciones, el coeficiente de correlación lineal del conjunto de datos de la figura 27 es 0.9932, apenas por abajo de lo especificado en la NMX-AA-051-SCFI-2001 que establece un valor mínimo de 0.995 [27].

Para la mayoría de métodos analíticos que involucran absorción de radiación electromagnética, se prefieren procedimientos de calibrado de respuesta lineal, es decir, de absorbancia corregida proporcional a la cantidad del analito. Esto se debe en primera instancia a que muchos fenómenos de absorción se explican a través de la ley de Beer, que es un modelo matemático lineal que expresa la

dependencia proporcional y directa entre la absorbancia y la concentración de un analito cuando este se encuentra en disoluciones ideales, es decir, de baja concentración y con radiación monocromática [10, 11]. Esto no significa que un ajuste no lineal sea inadecuado, puesto que en muchas muestras reales que tienen matrices complejas, el comportamiento lineal es muy limitado y los métodos de regresión curvilínea proporcionan los mejores ajustes. La desventaja de este tipo de métodos es que se requieren forzosamente herramientas de cálculo adecuadas, de lo contrario, el establecimiento de los parámetros estadísticos resulta complicado [31].

El intervalo lineal de un método analítico es el intervalo de concentraciones de analito en que su respuesta es proporcional a la concentración [11]. En nuestro caso, se estableció mediante prueba y error procurando que el intervalo de concentraciones válidas no fuera tan estrecho (Figura 28).

Después del tratamiento matemático con la curva de absorbancias promedio se encontró que en el intervalo de concentraciones de 0.02 a 0.10 mg/L (20 – 100 ppb), la ecuación matemática que mejor se ajusta a los datos es $Y=0.0007x + 0.0088$ con un coeficiente de determinación $r^2=0.9954$ y coeficiente de correlación $r=0.9977$.

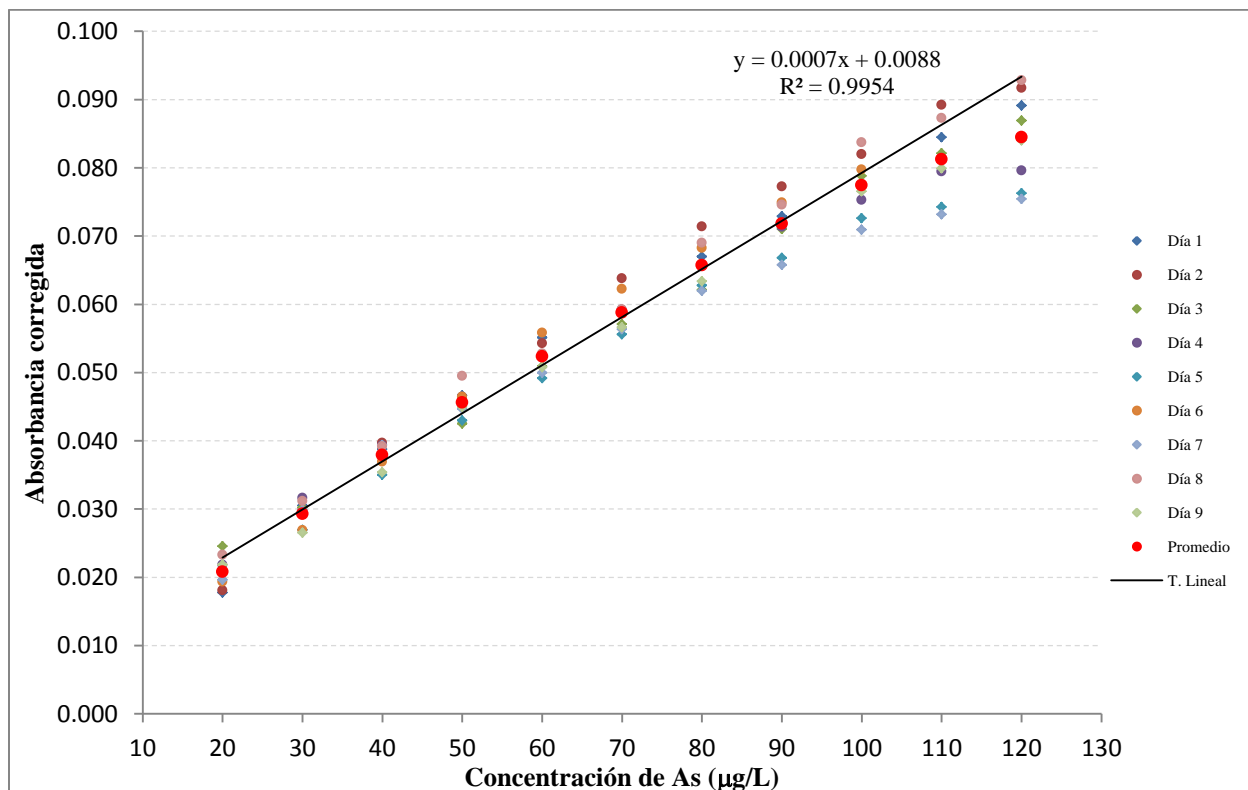


Figura 28.- Curva de calibración en el intervalo lineal de 0.02 – 0.10 mg/L de As

El análisis individual a las curvas obtenidas día a día muestran resultados similares en el mismo intervalo de concentraciones. Con base en esto, se concluye que el método analítico cumple con los

requisitos de la Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001 y puede emplearse con confianza en la determinación de arsénico en el agua residual que descarga este centro de trabajo a la comunidad.

La pérdida de linealidad de los datos observada en concentraciones elevadas (Figura 28) es común en química analítica. Una magnitud relacionada a esto es el llamado intervalo dinámico lineal, que es aquel en que hay una respuesta del analito medible aun cuando no hay dependencia lineal y para determinarlo se deben calcular otros parámetros estadísticos que en este trabajo no se abordan. A pesar de la existencia de esta magnitud, no es recomendable utilizar esta curva de calibración para extrapolar a concentraciones más allá de los estándares establecidos. Si experimentalmente se obtienen bandas con señales analíticas fuera de la curva de calibración, se sugiere realizar las diluciones necesarias para obtener resultados acordes al método.

Una vez encontrada la ecuación que mejor se ajusta a los datos, se determinó también el límite de cuantificación sabiendo que este corresponde al estándar que produce una señal analítica de 0.07030 (Sección 9.3); considerando que la señal analítica media del blanco corresponde a 0.0148 unidades (Anexo F), el límite de cuantificación será:

$$x = \frac{Y-0.0088}{0.0007} = \frac{(0.07030-0.0148)-0.0088}{0.0007} = 66.7 \mu\text{g/L}$$

Donde y es la señal analítica esperada después de realizar la corrección del blanco y x es la concentración del estándar en $\mu\text{g/L}$.

3.5 Análisis de agua residual

Se tomaron muestras de agua residual de los diferentes cuerpos de descarga del CPI y se prepararon de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.2.5[13, 29]. En seguida, se midieron los estándares en las concentraciones antes descritas para calibrar el equipo (Figura 29, Anexo G) y se analizó el contenido de arsénico de tres muestras de cada uno de los cuerpos de descarga conocidos como Emisor I y Emisor II.

De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 15), se observa que la concentración de As en el agua residual de este centro de trabajo se encuentra en el intervalo de 2.7 a 4.7 $\mu\text{g/L}$ con coeficientes de variación elevados; estos resultados puntuales no deberán integrarse a un reporte de control de calidad debido a que el límite de detección del método analítico es de 15 $\mu\text{g/L}$. Cuando esto sucede, se debe reportar el contenido del analito como “no detectable” o “menor al límite de detección del método”.

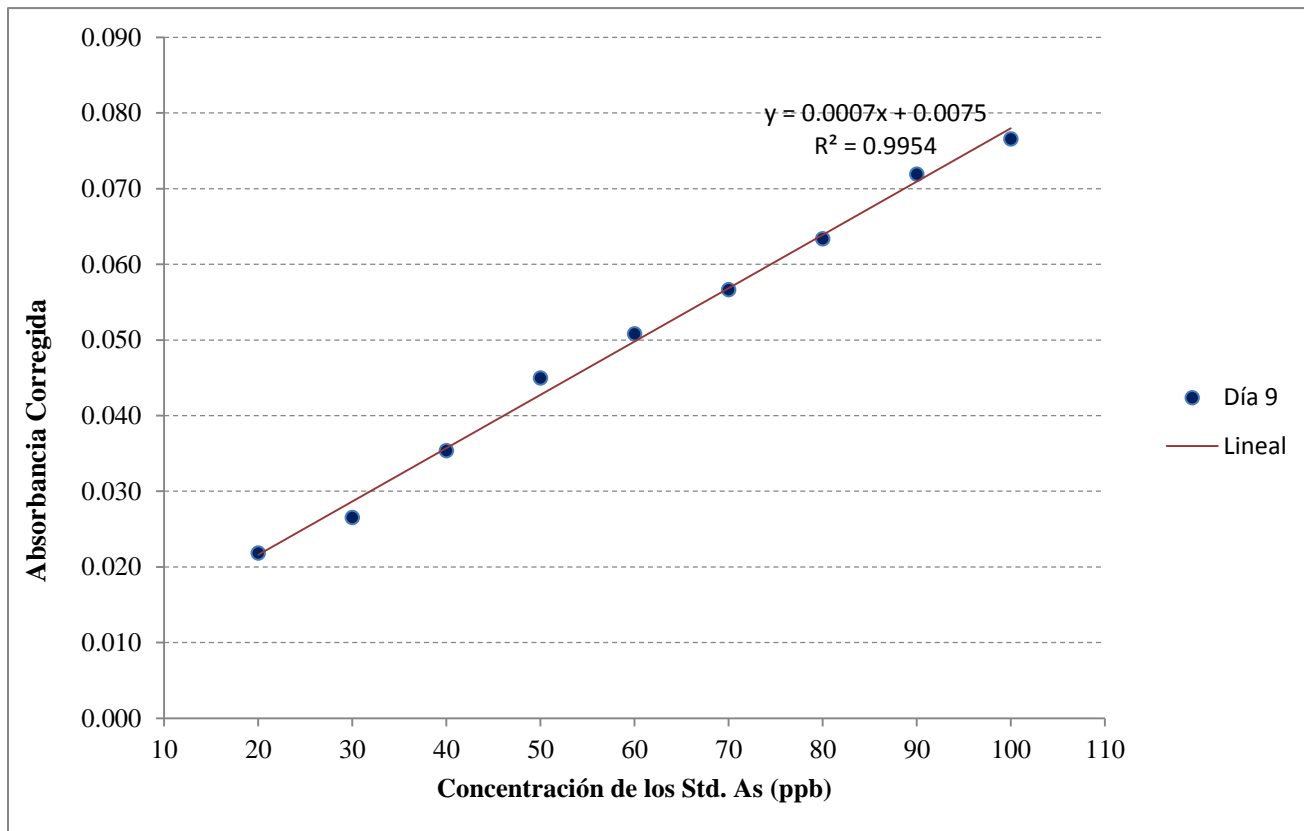


Figura 29.- Curva de calibración. Análisis de aguas residuales.

Además, se muestra la lectura de un estándar de concentración conocida en la mitad de la corrida; el objetivo es asegurar que la curva de calibración proporcione resultados adecuados.

Muestra	Absorbancias							Absorbancia media	C.V. (%)	Concentración (ppb)
	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7			
Blanco	0.013	0.028	0.018	0.019	0.017	0.022	0.019	0.019	24.40	-----
Emisor I Sem. 1	0.026	0.033	0.029	0.029	0.024	0.019	0.021	0.026	19.00	n. d.
Emisor II Sem 1	0.033	0.026	0.029	0.031	0.033	0.033	0.017	0.029	20.25	2.9184
Emisor I Sem. 2	0.022	0.029	0.032	0.028	0.032	0.035	0.033	0.030	14.26	4.7551
Std As 0.05 mg/L	0.064	0.06	0.058	0.054	0.064	0.059	0.063	0.060	6.11	47.8163
Emisor II Sem 2	0.028	0.029	0.025	0.018	0.037	0.031	0.035	0.029	21.90	3.1224
Emisor I Sem. 3	0.031	0.033	0.030	0.024	0.03	0.028	0.028	0.029	9.79	3.3265
Emisor II Sem 3	0.029	0.026	0.032	0.021	0.035	0.03	0.028	0.029	15.54	2.7143

Tabla 15.- Análisis de As en el agua residual

En este caso, la respuesta analítica del estándar de arsénico de 50 µg/L fue de 0.060 ± 0.004 unidades de absorbancia, este resultado equivale a 47.82 µg/L, lo que representa un error absoluto del 4.4 %.

3.6 Validación del método

Cuando se elabora un método analítico es muy importante que se definan con claridad los objetivos de calidad de los datos y el grado de exactitud y precisión requerida. Los métodos analíticos se seleccionan para satisfacer necesidades específicas como son la calidad de los datos, las limitaciones de costos y la disponibilidad de equipos tomando en cuenta las condiciones prácticas. La validación de un método analítico es el procedimiento para demostrar que el método analítico es aceptable para el fin que se pretende [11].

La especificidad es la capacidad de un método analítico para distinguir a un analito en una muestra que tiene diversas especies químicas. Los métodos de absorción atómica son altamente específicos en la determinación de metales debido a que las líneas de emisión de las fuentes de cátodo hueco son muy estrechas, específicas para cada elemento y pueden resolver analitos que absorben radiación electromagnética a longitudes de onda muy cercanas, con un grado de separación de hasta 0.1 angstrom [24].

La linealidad mide el grado en que la respuesta analítica respecto a la concentración del analito se ajusta a una función lineal. El coeficiente de correlación y el coeficiente de determinación son parámetros estadísticos que nos permiten “medir” el grado de dependencia. Entre más próximos sean los valores a 1, significa que el grado de dependencia lineal aumenta. En el método analítico descrito anteriormente, se encontró que la recta $Y=0.0007X+0.0088$ se ajusta adecuadamente a los datos, pues los valores de los coeficientes r y r^2 son 0.9977 y 0.9954 respectivamente.

La exactitud del método analítico se refiere a que la respuesta analítica del mismo, sea próxima a la verdad y para demostrarla puede recurrir a:

1. Analizar un material estándar de referencia con una matriz semejante a la de la muestra desconocida.
2. Comparar los resultados de métodos analíticos diferentes.
3. Analizar una muestra blanco dopado con una cantidad conocida de analito con la misma matriz que la muestra problema
4. Mediante adiciones de estándar de analito a la muestra.

Cuando se analizó el agua residual del centro de trabajo, se colocó una disolución estándar de arsénico de concentración conocida y se midió la respuesta analítica del equipo ante la presencia de éste. El resultado obtenido indica un margen de error de aproximadamente el 5%; aunque la disolución

estándar de arsénico no es un material de referencia internacionalmente reconocido y no se dispone de otros recursos, nos da una idea próxima de la exactitud del método.

Adicionalmente, una empresa externa acreditada en materia de aguas residuales llamada Microanálisis, S. A. de C. V., realizó en conjunto con el personal de este centro de trabajo el muestreo y análisis de los cuerpos de descarga y en sus reportes se indica que la cantidad de arsénico es “No detectable”; esto concuerda con los resultados obtenidos con el método analítico desarrollado.

La precisión puede entenderse como la reproducibilidad de un resultado y depende de distintos factores. La precisión instrumental generalmente tiene su origen en el volumen de inyección de muestra y puede determinarse inyectando repetidas veces un analito de concentración conocida y medir la respuesta analítica del equipo. Experimentalmente se determinó que el volumen de muestra adecuado para minimizar las pérdidas de analito es de 40 μL .

La precisión entre ensayos se evalúa analizando alícuotas de un material homogéneo varias veces, por la misma persona, un mismo día y con un mismo equipo. En este trabajo, una vez que se optimizaron todas las condiciones de trabajo de interés, se realizó el análisis replicado de estándares de arsénico en diferentes días para establecer la curva de calibración. Una manera de establecer la precisión es a través del coeficiente de variación, que es la representación de la desviación estándar en porcentaje. Con los resultados mostrados en la tabla 14, se encontró que dentro del intervalo lineal de 0.02 a 0.100 mg/L, el coeficiente de variación medio es del 6%.

El intervalo de validez de un método analítico es la franja de concentraciones dentro de las cuales son aceptables la linealidad, exactitud y precisión. Con los valores obtenidos de los coeficientes de correlación, determinación y variación, el intervalo de validez de este proceso analítico es de 0.02 a 0.100 mg/L.

Los límites de detección y de cuantificación también son una forma de validar un método analítico, pues describen las concentraciones a las que un analito puede detectarse y cuantificarse con cierto grado de confianza. Estos parámetros se calcularon mediante las metodologías matemáticas descritas en apartados anteriores y se obtuvieron valores de 0.015 mg/L como límite de detección y 0.067 mg/L como límite de cuantificación.

La robustez es la capacidad de un método analítico de no ser afectado por pequeños cambios deliberados en los parámetros operativos, por ejemplo, cambios en el pH, diferente composición del disolvente, temperaturas de trabajo, etc. Desafortunadamente, en absorción atómica electrotrémica un cambio pequeño en las temperaturas de trabajo, flujo de gas, viscosidad de la muestra, etc., puede disminuir significativamente la eficiencia del proceso de atomización. Debido a que el método

desarrollado es específico para la determinación de arsénico en las condiciones de trabajo desarrolladas, su robustez es pequeña y se recomienda trabajar de forma sistemática para minimizar los focos de error durante los análisis.

Finalmente, considerando que el límite máximo permisible de arsénico en las descargas de agua residual es de 0.2 - 0.4 mg/L como promedio diario y 0.1 - 0.2 mg/L como promedio mensual (Tabla 6), basta un método que permita una respuesta analítica confiable dentro de éstos límites. El método desarrollado permite trabajar en el intervalo de 0.02 – 0.1 mg/L; si al analizar una muestra real la señal analítica obtenida fuera saturada, basta con diluir para realizar la medición.

No es necesario determinar con métodos sofisticados la concentración exacta de este analito a niveles traza, ya que entre más sensible sea un equipo y/o método analítico, el porcentaje de error se incrementa de forma sustancial, además, el costo de análisis y el consumo de reactivos son elevados.

Conclusiones

Se estableció un método confiable que permite cuantificar arsénico mediante Absorción Atómica Electrotérmica utilizando $Mg(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ como modificadores de matriz en el agua residual que descarga el Complejo Petroquímico Independencia a la red Fluvial de la comunidad.

1. Se determinó que la mezcla de modificadores de matriz en concentraciones de 300 mg/L cada uno, proporcionan la máxima respuesta analítica y se sugiere que su función es estabilizar térmicamente al analito.
2. Las condiciones de trabajo experimentales que proporcionan mejores resultados son: inyección en frío de 40 μ L de muestra, secado o mineralización en el intervalo de 90 – 110 °C, calcinación o pirolisis a una temperatura máxima de 1,200 °C y atomización a 2,200 °C con una velocidad de calentamiento de 1,000 °C/s.
3. La curva de calibración del método analítico que mejor se ajusta a los datos experimentales se describe por la función lineal $Y=0.0007X+0.0088$ con coeficientes de determinación (r^2) y correlación (r) de 0.9954 y 0.9977 respectivamente.
4. En intervalo de validez de la curva de calibración es de 20 – 100 μ g/L de As.
5. Los límites de detección y de cuantificación del método analítico son 15.09 y 66.7 μ g/L respectivamente.
6. La precisión media del método analítico es del 94%. El margen de error en la respuesta analítica con respecto a una disolución estándar de arsénico es del 5%.
7. La respuesta analítica del instrumento se ve afectada por variaciones pequeñas en las condiciones de trabajo, por lo que el método es poco robusto.
8. Con base en las regulaciones aplicables a las descargas de aguas residuales establecidas en la NOM-001-ECOL-1996, se concluye que el método analítico puede aplicarse con confianza en la determinación de arsénico y cumple con las necesidades analíticas.
9. El agua residual de este centro de trabajo tiene una concentración de arsénico por debajo del límite de detección del método, por lo que las descargas a la red fluvial de la comunidad no ponen en riesgo la salud de los seres humanos y del ecosistema en general.

Sugerencias

Se recomienda que el personal del Complejo Petroquímico Independencia considere los resultados obtenidos en este trabajo y que en conjunto con su seguimiento estadístico del contenido de arsénico en sus aguas residuales reportado por otros métodos de análisis y por las diferentes empresas acreditadas en materia de aguas, soliciten a las autoridades correspondientes la gestión documental necesaria para que no esté obligado a reportar el contenido de este contaminante en sus descargas.

Lo anterior considerando que en ninguno de sus procesos productivos se utiliza arsénico como materia prima o se obtiene como producto secundario y con base en el apartado 4.9 de la Norma que dice textualmente: “El responsable de la descarga estará exento de realizar el análisis de alguno o varios de los parámetros que se señalan en la presente Norma Oficial Mexicana, cuando demuestre que, por las características del proceso productivo o el uso que le dé al agua, no genera o concentra los contaminantes a exentar, manifestándolo ante la Comisión Nacional del Agua, por escrito y bajo protesta de decir verdad. La autoridad podrá verificar la veracidad de lo manifestado por el usuario. En caso de falsedad, el responsable quedará sujeto a lo dispuesto en los ordenamientos legales aplicables”.

Esto permitirá que el costo de análisis se minimice al disminuir el consumo de reactivos de alto precio en el mercado, que se generen menos residuos químicos y además, que los analistas no tengan que manipular sustancias peligrosas como As y Pd.

Referencias

- [1] Arroyo, A. U. (2011) *Determinación de especies de arsénico en sistemas de equilibrio de adsorción, matrices ambientales y biológicas mediante técnicas de separación acopladas*. Tesis no publicada. Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [2] Lafferty, B. J.; Ginder-Vogel, M.; Sparks, D. L. Arsenite oxidation by a poorly-crystalline manganese oxide. 3. Arsenic and manganese desorption. *Environ. Sci. Technol*, Ed. **2011**, 45: 9218 – 9223.
- [3] Scott, N.; Hatlelid, K. M.; Mackenzie, N. E.; Carter, D. E. Reactions of arsenic (III) and arsenic (V) species with Glutathione. *Chem. Res. Toxicol.* Ed. **1993**, 6: 102 – 106.
- [4] Carbonell, A. A.; Burló, F. M.; Mataix, J. J. (1995) *Arsénico en el sistema suelo-planta. Significado ambiental*. 1era Ed. España: Universidad de Alicante.
- [5] Clesceri, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D. (1998) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20° Ed. United States of America: American Public Health Association.
- [6] Peters, S. C.; Blum, J. D.; Klaue, B.; Karagas, M. R. Arsenic occurrence in New Hampshire drinking water. *Environ. Sci. Technol.* Ed. **1999**, 33: 1328 – 1333.
- [7] Torralve, M. M. (1996) *Mejoras al sistema de generación de hidruros-absorción atómica para la determinación de arsénico total en materiales biológicos. Determinación simultánea de sus especies mediante procesos de calibración multivalente*. Tesis no publicada. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid.
- [8] Cubadda, F.; Ciardullo, S.; D'Amato, M.; Raggi, A.; Aureli, F.; Carcea, M. Arsenic contamination of the environment-food chain: A survey on wheat as a test plant to investigate Phytoavailable arsenic in Italian agricultural soils and as a source of inorganic arsenic in the diet. *J. Agric. Food Chem.* Ed. **2010**, 58: 10176 – 10183.
- [9] Yu, X.; Luo, T.; Jia, Y.; Zhang, Y.; Liu, J.; Huang, X. Porous hierarchically micro-/nanostructured MgO: Morphology control and their excellent performance in As(III) and As(V) removal. *J. Phys. Chem.* Ed. **2011**, 115: 22242 – 22250.
- [10] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. (2005) *Fundamentos de Química analítica*. 8^{va} Ed. México: Thomson.
- [11] Harris, D. C. (2003) *Análisis químico cuantitativo*. 3^a Ed. (6^a Ed. Original). Barcelona: Reverté S. A.
- [12] Styris, D. L.; Prell, L. J.; Redfield, D. A. Mechanisms of palladium-induced stabilization of arsenic in Electrothermal Atomization Atomic Absorption Spectroscopy. *Anal. Chem.* Ed. **1991**, 63: 503-603.
- [13] Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996- Límites máximos Permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales. (1997) México: Diario Oficial de la Federación.
- [14] Liu, R.; Yang, J.; Xiao, Y.; Liu, Z. Fate of forms of arsenic in yima coal during pyrolysis. *Energy & fuels.* Ed. **2009**, 23: 2013 – 2017.
- [15] Cullen, W. R.; Reimer, K. J. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* Ed. **1989**, 89(4): 713–764.
- [16] Mikutta, C.; Kretzschmar, R. Spectroscopic evidence for ternary complex formation between arsenate and ferric iron complexes of humic substances.. *Environ. Sci. Technol.* Ed. **2011**, 45: 9550 – 9557.
- [17] Grabinski, A. A. Determination of arsenic (III), arsenic (V), Monomethylarsonate and dimethylarsinate by ion-exchange chromatography with flameless atomic absorption spectrometric detection. *Anal. Chem.* Ed. **1981**, 53: 966 – 968.
- [18] Narukawa, T.; Chiba, K. Heat-assisted aqueous extraction of rice flour for arsenic speciation analysis. *J. Agric. Food. Chem.* Ed. **2010**, 58: 8183 – 8188.
- [19] Beauchemin, D.; Bednas, M. E.; Berman, S. S.; McLaren, J. W.; Siu, K. W. M.; Sturgeon, R. E. Identification and quantitation of arsenic species in a dogfish muscle reference material for trace elements. *Anal. Chem.* Ed **1988**, 60- 2209-2212.
- [20] Goulden, P. D.; Brooksband, P. Automated atomic absorption determination of arsenic, antimony and selenium in natural waters. *Anal. Chem.* Ed. **1974**, 46(11): 1431-1436.

- [21] Kotz, J. C.; Treichel, P. M. (2003) *Química y reactividad química*. 5ta Ed. México: Thomson.
- [22] Chang, R.; College, W. (2002) *Química*. 7ma Ed. Colombia: Mc Graw Hill.
- [23] Metcalfe, Ed.; Prichard, F. E. (1991) *Atomic Absorption and Emission Spectroscopy. Analytical Chemistry by Open Learning*. Gran Bretaña: Metcalfe.
- [24] Skoog, D. A.; Holer, F. J.; Nieman, T. A. (2001) *Principios de análisis instrumental*. 5^{ta} Ed. España: Mc Graw Hill.
- [25] Chaple, G.; Athanasopoulos, N. (1991) *System 2000/3000 Graphite Furnace methods manual*. Edición: 1.1. Australia: GBC Scientific Equipment Pty Ltd.
- [26] Glasstone, S.; Sesonke, A. (2005) *Ingeniería de Reactores Nucleares*. Edición en español. España: Reverté.
- [27] Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2001- Análisis de agua – determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. (2001) México: Diario Oficial de la Federación.
- [28] Sánchez, M. A.; Santiago, C.; Rojas, D. M. Atomización Electrotérmica de cadmio: Efecto del paladio, la mezcla paladio-magnesio y la velocidad de calentamiento térmico del atomizador.
- [29] Instructivo 402-DCQ-IN-463 Instructivo para el tratamiento de digestión de aguas residuales en la determinación de metales por absorción atómica. (2008) Puebla: Departamento de Control Químico, CPI.
- [30] Perkin Elmer. (1994) *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. Edición: C. Estados Unidos de América: Perkin Elmer Corporation.
- [31] Miller, N. J.; Miller, J. C. (2002) *Estadística y quimiometría para Química Analítica*. Edición en español. Madrid: Pearson Education.

Anexos

Anexo A.- Temperaturas de calcinación y atomización recomendadas para la determinación de metales con un equipo GBC Avanta [25].

Elemento	Temperatura máxima de trabajo (°C)		Concentración característica		Masa característica	Respuesta Típica
	Calcinación en HNO ₃	Atomización	Ar ng/mL	N ₂ ng/mL	Ar pg	(Conc. para 20 µL para dar aprox. 0.3 abs) Ar, ng/mL
Aluminio Al	1,400	2,500	0.25	0.45	5	20
<p>Cuando se utiliza la línea de 309.3 nm se requiere corrección de fondo. La línea de 396.2 nm es más lineal y se emplea cuando la corrección de fondo no es necesaria. Los modificadores químicos empleados para el análisis de Al son Ca(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂ y ácido fosfórico. En estas determinaciones se recomienda el Ar como gas de arrastre.</p> <p>Longitud de onda: 309.3 nm Slit: 0.5 nm Corriente de lámpara: 10 mA</p>						
Antimonio Sb	600	2,000	0.45	0.5	9	35
<p>El uso de una súper lámpara permite mejorar la sensibilidad y el límite de detección. Se puede utilizar Ni como modificador químico a una concentración de 10 mg (p/e: 10 mL de Ni a 1,000 mg/mL).</p> <p>Longitud de onda: 217.6 nm Slit: 0.2 nm Corriente de lámpara: 10 mA</p>						
Arsénico As	800* / 300	2,300	0.3	0.3	6	25
<p>El uso de Níquel como modificador químico mejora la sensibilidad y permite usar temperaturas de calcinación mayores. El níquel se agrega a una concentración de 10 mg (p/e: 10 mL de Ni a 1,000 mg/L). El uso de una súper lámpara mejora la sensibilidad y el límite de detección. La fuente de línea pura de una súper lámpara permite ampliar el ancho de banda espectral para una mejor interpretación del ruido.</p> <p>* Usando modificador químico.</p> <p>Longitud de onda: 193.7 nm Slit: 1.0 nm Corriente de lámpara: 8 mA</p>						
Bario Ba	1,400	2,500	0.6	2.0	12	45
<p>Para analizar este elemento se recomienda utilizar argón como gas de arrastre, pues el bario forma nitruros estables. Se recomienda la limpieza del tubo para eliminar la contaminación. Asegurar la alineación cuidadosa del horno de grafito para eliminar la incandescencia. Utilizar la máxima corriente posible para la lámpara y el mínimo slit para reducir este efecto.</p> <p>Longitud de onda: 553.6 nm Slit: 0.2 nm Corriente de lámpara: 15 mA</p>						
Berilio Be	900	2,300	0.035	0.045	0.7	2.5
<p>Longitud de onda: 234.9 nm Slit: 0.5 nm Corriente de lámpara: 6 mA</p>						
Bismuto Bi	500	2,000	0.35	0.35	7.0	25
<p>Se recomienda utilizar Ni como modificador químico. El uso de una súper lámpara permite aumentar la sensibilidad y permite mejores límites de detección.</p> <p>Longitud de onda: 223.1 nm Slit: 0.2 nm Corriente de lámpara: 10 mA</p>						

Elemento	Temperatura máxima de trabajo (°C)		Concentración característica		Masa característica	Respuesta Típica
	Calcinación en HNO ₃	Atomización	Ar ng/mL	N ₂ ng/mL	Ar pg	(Conc. para 20 µL para dar aprox. 0.3 abs) Ar, ng/mL
Boro B	800	2,900	50	--	1,000	3,500
	El hidróxido de bario se utiliza como modificador químico a una concentración de 30 mg de Ba; también pueden utilizarse Ca y La. Solamente se puede utilizar argón como gas de arrastre.					
	Longitud de onda: 249.8 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 20 mA	
Cadmio Cd	300	1,800	0.013	0.013	0.25	1.0
	Diferentes modificadores químicos se han empleado para el análisis de Cd, entre los más comunes se encuentran el ácido fosfórico y las sales derivadas del fosfato de amonio. Éstos permiten temperaturas de calcinación superiores a los 600 °C. El uso de una súper lámpara proporciona mejor sensibilidad y límite de detección.					
	Longitud de onda: 228.8 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 3 mA	
Cesio Cs	400	2,200	0.3	0.4	6.0	20
	Longitud de onda: 852.1 nm		Slit: 1.0 nm		Corriente de lámpara: 15 mA	
Calcio Ca	1,000	2,600	0.03	0.07	0.6	2.0
	La optimización del horno es indispensable para minimizar la incandescencia. El calcio es un elemento muy abundante y sensible, pero la contaminación es un problema. Asegure que los niveles de contaminación de calcio en el horno y en los blancos sean mínimos.					
	Longitud de onda: 422.7 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 10 mA	
Cromo Cr	1,100	2,500	0.08	0.09	1.5	5.5
	Cuando se utiliza ácido crómico en el lavado con ácido, la contaminación es un problema importante. Se requiere de un paso adicional de limpieza que permita remover los restos de cromo del horno después de cada lectura para evitar efectos de memoria.					
	Longitud de onda: 357.9 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 6 mA	
Cobalto Co	800	2,300	0.2	0.2	4.0	15
	Longitud de onda: 240.7 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 6 mA	
Cobre Cu	800	2,300	0.13	0.14	2.5	10.0
	Longitud de onda: 324.7 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 4 mA	
Disprobio Dy	1,100	2,700	1.8	1.8	35	120
	Asegure la alineación cuidadosa del atomizador de horno de grafito para minimizar la incandescencia del tubo.					
	Longitud de onda: 421.2 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 18 mA	
Erbio Er	1,000	2,700	3.8	4.3	75	260
	Asegure la alineación cuidadosa del atomizador de horno de grafito para minimizar la incandescencia del tubo.					
	Longitud de onda: 400.8 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 10 mA	

Elemento	Temperatura máxima de trabajo (°C)		Concentración característica		Masa característica	Respuesta Típica
	Calcínación en HNO ₃	Atomización	Ar ng/mL	N ₂ ng/mL	Ar pg	(Conc. para 20 µL para dar aprox. 0.3 abs) Ar, ng/mL
Europio Eu	1,000	2,500	0.8	1.0	15	55
	Asegure la alineación cuidadosa del atomizador de horno de grafito para minimizar la incandescencia del tubo.					
	Longitud de onda: 459.4 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 12 mA	
Galio Ga	500	2,200	1.0	1.5	20	70
	Longitud de onda: 287.4 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 5 mA	
Oro Au	600	2,400	0.2	0.3	4	14
	Longitud de onda: 242.8 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 4 mA	
Indio In	700	2,000	1.3	2.3	25	90
	Longitud de onda: 303.9 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 5 mA	
Hierro Fe	800	2,300	0.08	0.08	1.5	6.0
	Longitud de onda: 248.3 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 7 mA	
Plomo Pb	400	2,000	(217.0 nm)		2.5	9
			0.13 0.13			
			(283.3 nm)		5.5	20
			0.28 0.28			
	En un análisis rutinario se recomienda utilizar la línea de 283.3 nm debido a la menor absorción no atómica y a que la curva de calibración presenta mejor linealidad. Se pueden utilizar diversos modificadores químicos durante el análisis, entre ellos: EDTA, ácido fosfórico, sales de fosfato de amonio, ácido ascórbico, ácido tartárico y sacarosa. El uso de una súper lámpara proporciona mejor sensibilidad y límites de detección. La línea de 217 nm es bajo la cual la súper lámpara funciona mejor.					
	Longitud de onda: 217.0 nm		Slit: 1.0 nm		Corriente de lámpara: 5 mA	
Litio Li	800	2,400	0.13	0.18	2.5	9.0
	Longitud de onda: 670.8 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 5 mA	
Magnesio Mg	800	2,200	0.01	0.013	0.2	0.7
	El magnesio es un contaminante común en el ambiente, y la técnica electrotrémica es demasiado sensible. Limpiar el tubo en repetidas ocasiones antes de realizar el análisis y monitorear los niveles de contaminación de este elemento en los tubos y reactivos.					
	Longitud de onda: 285.2 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 3 mA	
Manganeso Mn	700	2,400	0.035	0.05	0.7	2.5
	Longitud de onda: 279.5 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 5 mA	

Elemento	Temperatura máxima de trabajo (°C)		Concentración característica		Masa característica	Respuesta Típica
	Calcinación en HNO ₃	Atomización	Ar ng/mL	N ₂ ng/mL	Ar pg	(Conc. para 20 µL para dar aprox. 0.3 abs) Ar, ng/mL
Mercurio Hg	100	1,600	18	19	350	1,250
	Diferentes modificadores químicos han sido reportados para el análisis de mercurio con 1% de (NH ₄) ₂ S ₂ y K ₂ Cr ₂ O ₇ , siendo éste el más común alcanzando temperaturas de calcinación superiores a los 300 °C . El uso de disoluciones de oro para formar amalgamas también ha sido reportado.					
	Longitud de onda: 253.7 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 3 mA	
Molibdeno Mo	1,200	2,700	0.4	0.8	8.0	30
	Se recomienda el uso de argón como gas de arrastre. Se requiere una etapa de limpieza para eliminar los efectos de memoria del horno.					
	Longitud de onda: 313.3 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 7 mA	
Níquel Ni	900	2,400	0.25	0.25	5.0	20
	Longitud de onda: 232.0 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 4 mA	
Paladio Pd	1,000	2,500	0.6	0.6	12	45
	Longitud de onda: 244.8 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 5 mA	
Fósforo P	700*	2,700	100	--	2,000	7,000
	Utilizar argón como gas de arrastre. El nitrato de Lantano se utiliza como modificador químico a una concentración de 0.1 %. La sensibilidad y el límite de detección pueden mejorarse si se utiliza una súper lámpara.					
	* Utilizando modificador químico.					
	Longitud de onda: 213.6 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 20 mA	
Platino Pt	1,100	2,800	4.5	5.5	90	320
	Usar preferentemente argón como gas de arrastre.					
	Longitud de onda: 265.9 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 10 mA	
Potasio K	700	2,000	0.025	0.035	0.5	1.7
	El potasio es un contaminante común y su análisis es extremadamente sensible. Leer varios blancos y monitorear el nivel de contaminación de los tubos y reactivos.					
	Longitud de onda: 766.5 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 5 mA	
Rubidio Rb	600	2,000	0.06	0.10	1.0	5.5
	Longitud de onda: 780.0 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 10 mA	
Rutenio Ru	600	2,800	1.3	1.3	25	90
	Longitud de onda: 349.9 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 10 mA	

Elemento	Temperatura máxima de trabajo (°C)		Concentración característica		Masa característica	Respuesta Típica
	Calcinación en HNO ₃	Atomización	Ar ng/mL	N ₂ ng/mL	Ar pg	(Conc. para 20 µL para dar aprox. 0.3 abs) Ar, ng/mL
Selenio Se	700	2,400	1.0	1.1	20	70
	El nitrato de níquel se utiliza como modificador químico a una concentración de 0.05 – 1%. El uso de una súper lámpara permite mejorar la sensibilidad y el límite de detección. La temperatura máxima de calcinación sin utilizar modificador químico es de 300 °C.					
Silicio Si	1,000	2,700	1.3	1.4	25	100
	La formación de carburos es un problema en estas determinaciones y se requiere de una etapa de limpieza.					
	Longitud de onda: 251.6 nm		Slit: 0.2 nm		Corriente de lámpara: 15 mA	
Plata Ag	400	2,000	0.04	0.04	0.9	3.0
	Longitud de onda: 328.1 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 4 mA	
Sodio Na	700	2,000	0.01	0.01	0.2	0.7
	El sodio es un contaminante común y su determinación mediante horno de grafito es muy sensible. Aplicar varios programas de limpieza y monitorear los niveles de contaminación del tubo y reactivos.					
	Longitud de onda: 589.0 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 5 mA	
Estroncio Sr	1,000	2,600	0.15	0.3	3	12
	Los efectos de memoria pueden presentarse durante el análisis y para eliminarlos, será necesario incorporar un tubo limpio en el programa. La incandescencia también puede presentarse en esta longitud de onda si se utilizan temperaturas de atomización elevadas. Usar argón como gas de arrastre.					
	Longitud de onda: 460.7 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 10 mA	
Telurio Te	500	1,800	0.9	0.9	18	70
	Longitud de onda: 214.3 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 7 mA	
Talio Tl	400	2,200	1.0	1.2	20	70
	Para este análisis se utiliza H ₂ SO ₄ al 1 % como modificador químico.					
	Longitud de onda: 276.8 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 10 mA	
Estaño Sn	800	2,500	1.1	1.2	22	75
	Se ha reportado el uso de citrato de amonio al 1% como modificador químico. También pueden emplearse EDTA, NH ₄ H ₂ PO ₄ y (NH ₄) ₂ HPO ₄ para el mismo fin.					
	Longitud de onda: 235.5 nm		Slit: 0.5 nm		Corriente de lámpara: 5 mA	

Elemento	Temperatura máxima de trabajo (°C)		Concentración característica		Masa característica	Respuesta Típica
	Calcinación en HNO ₃	Atomización	Ar ng/mL	N ₂ ng/mL	Ar pg	(Conc. para 20 µL para dar aprox. 0.3 abs) Ar, ng/mL
Titanio Ti	1,200	2,900	2.3	3	45	190
	<p>Utilizar argón como gas de arrastre. La limpieza del tubo deberá realizarse como parte del programa térmico para reducir los efectos de memoria. A una temperatura de atomización menor a 2,700°C con mayor tiempo de espera, se puede mejorar la precisión y prolongar la vida del tubo.</p> <p>Longitud de onda: 364.3 nm Slit: 0.2 nm Corriente de lámpara: 18 mA</p>					
Vanadio V	1,200	2,700	1.0	1.1	20	70
	<p>La limpieza del tubo debe ser incorporada como parte del programa térmico. Utilizar 2,900°C como temperatura de atomización proporciona mejor sensibilidad en el análisis pero disminuye la vida del tubo.</p> <p>Longitud de onda: 318.5 nm Slit: 0.2 nm Corriente de lámpara: 18 mA</p>					
Zinc Zn	400	1,800	0.01	0.01	0.25	0.8
	<p>El zinc es un contaminante común y su determinación mediante horno de grafito es extremadamente sensible. Limpiar el tubo en repetidas ocasiones antes de realizar el análisis y monitorear los niveles de contaminación de este elemento en los tubos y reactivos.</p> <p>Longitud de onda: 213.9 nm Slit: 0.5 nm Corriente de lámpara: 5 mA</p>					

*Chaple, G.; Athanasopoulos, N. (1991) *System 2000/3000 Graphite Furnace methods manual*. Edición: 1.1. Australia: GBC Scientific Equipment Pty Ltd.

Anexo B.- Perfil de concentración de $Mg(NO_3)_2$ en disoluciones estándar de arsénico 0.1 mg/L. Resultados experimentales.

Muestra	Concentración de $Mg(NO_3)_2$ (mg/L)	Absorbancia					Absorbancia promedio	Desviación estándar	Coeficiente de Variación (%)
		R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5			
Blanco	-----	0.003	0.015	0.001	0.013	0.008	0.008	0.0061	76.0
Std. As 0.1 mg/L	0	0.037	0.032	0.036	0.036	0.034	0.035	0.0020	5.7
Std. As 0.1 mg/L+ $Mg(NO_3)_2$	100	0.047	0.043	0.036	0.045	0.044	0.043	0.0042	9.7
	200	0.057	0.064	0.061	0.065	0.061	0.062	0.0031	5.1
	300	0.062	0.065	0.059	0.06	0.067	0.063	0.0034	5.4
	400	0.046	0.055	0.053	0.055	0.051	0.052	0.0037	7.2
	600	0.05	0.057	0.056	0.06	0.062	0.057	0.0046	8.0
	900	0.051	0.056	0.065	0.059	0.057	0.058	0.0051	8.8
	1,200	0.044	0.054	0.053	0.067	0.056	0.055	0.0082	15.0
	1,500	0.054	0.051	0.062	0.057	0.052	0.055	0.0044	8.0
	1,800	0.055	0.055	0.048	0.057	0.063	0.056	0.0054	9.7
	2,100	0.074	0.059	0.064	0.059	0.069	0.065	0.0065	10.0
	2,400	0.068	0.056	0.068	0.062	0.06	0.063	0.0052	8.3
	2,700	0.059	0.062	0.06	0.062	0.049	0.058	0.0054	9.3
3,000	0.058	0.063	0.064	0.067	0.064	0.063	0.0033	5.2	

* Blanco: Agua destilada.

Condiciones de Trabajo:

Inyección de la muestra: Fría

Volumen de inyección: 40 μ L

Flujo de He: 3 L/min

Secado: 90 – 110 °C

Calcinación: 250 – 300 °C

Atomización: 2,200 °C

Modificador químico: $Mg(NO_3)_2$

Concentración: Variable

Método de adición: Pre-mezcla

Anexo C.- Perfil de concentración de Pd(NO₃)₂ en disoluciones estándar de arsénico 0.1 mg/L con Mg(NO₃)₂ a 300 mg/L.

Resultados experimentales.

Muestra	Concentración de Pd(NO ₃) ₂ mg/L	Absorbancia					Absorbancia promedio	Desviación estándar	Coeficiente de Variación (%)
		R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5			
Blanco	-----	0.001	0.007	0.006	0.008	0.006	0.006	0.0027	48.2
Std. As 0.1 mg/L	0	0.039	0.036	0.032	0.036	0.031	0.035	0.0033	9.4
Mg(NO ₃) ₂ 300 mg/L	0	0.005	0.009	0.008	0.015	0.009	0.009	0.0036	39.5
Std As + Mg(NO ₃) ₂ 300 mg/L	0	0.067	0.063	0.056	0.056	0.066	0.062	0.0053	8.6
Std. As 0.1 mg/L Mg(NO ₃) ₂ 300 mg/L	50	0.068	0.058	0.084	0.069	0.064	0.069	0.0096	14.0
	100	0.053	0.062	0.063	0.056	0.065	0.060	0.0051	8.5
	150	0.084	0.081	0.068	0.077	0.07	0.076	0.0069	9.1
	200	0.07	0.078	0.076	0.077	0.082	0.077	0.0043	5.7
	250	0.077	0.076	0.073	0.081	0.062	0.074	0.0072	9.7
	300	0.077	0.078	0.075	0.076	0.079	0.077	0.0016	2.1
	350	0.085	0.073	0.078	0.072	0.066	0.075	0.0071	9.5
	400	0.085	0.087	0.084	0.081	0.073	0.082	0.0055	6.7
	500	0.072	0.082	0.072	0.084	0.083	0.079	0.0061	7.7
	800	0.082	0.088	0.086	0.094	0.093	0.089	0.0050	5.6
	1,000	0.097	0.106	0.104	0.101	0.095	0.101	0.0046	4.6
	1,500	0.12	0.114	0.111	0.111	0.116	0.114	0.0038	3.3
2,000	0.104	0.112	0.115	0.109	0.12	0.112	0.0060	5.4	

* Blanco: Agua destilada.

Condiciones de Trabajo:

Inyección de la muestra: Fría

Secado: 90 – 110 °C

Modificador químico 1: Mg(NO₃)₂ 300 mg/L

Volumen de inyección: 40 µL

Calcinación: 250 – 300 °C

Modificador químico 2: Pd(NO₃)₂ 50 – 2,000 mg/L

Flujo de He: 3 L/min

Atomización: 2,200 °C

Método de adición: Pre-mezcla

Anexo D.- Optimización de la temperatura de atomización. Resultados experimentales.

Atomización (°C)	Muestra	Absorbancia				Absorbancia promedio	Desviación estándar	Coeficiente de variación (%)
		R. 1	R. 2	R. 3	R. 4			
2,000	Blanco	0.018	0.011	0.025	0.023	0.019	0.0062	32.41
	Std. As 0.1 mg/L	0.028	0.022	0.028	0.030	0.027	0.0035	12.83
	Std. As 0.1 mg/L + Mod. químicos	0.088	0.081	0.097	0.096	0.091	0.0075	8.29
2,100	Blanco	0.021	0.014	0.010	0.011	0.014	0.0050	35.48
	Std. As 0.1 mg/L	0.025	0.024	0.021	0.020	0.023	0.0024	10.58
	Std. As 0.1 mg/L + Mod. químicos	0.092	0.084	0.089	0.095	0.090	0.0047	5.21
2,150	Blanco	0.014	0.016	0.011	0.020	0.015	0.0038	24.75
	Std. As 0.1 mg/L	0.037	0.028	0.028	0.027	0.030	0.0047	15.63
	Std. As 0.1 mg/L + Mod. químicos	0.094	0.085	0.091	0.092	0.091	0.0039	4.28
2,200	Blanco	0.011	0.012	0.017	0.016	0.014	0.0029	21.03
	Std. As 0.1 mg/L	0.033	0.030	0.022	0.024	0.027	0.0051	18.80
	Std. As 0.1 mg/L + Mod. químicos	0.093	0.090	0.096	0.091	0.093	0.0026	2.86
2,250	Blanco	0.015	0.020	0.010	0.014	0.015	0.0041	27.88
	Std. As 0.1 mg/L	0.026	0.023	0.023	0.019	0.023	0.0029	12.63
	Std. As 0.1 mg/L + Mod. químicos	0.084	0.082	0.079	0.077	0.081	0.0031	3.86
2,300	Blanco	0.014	0.019	0.012	0.014	0.015	0.0030	20.24
	Std. As 0.1 mg/L	0.020	0.019	0.019	0.021	0.020	0.0010	4.85
	Std. As 0.1 mg/L + Mod. químicos	0.079	0.069	0.066	0.081	0.074	0.0074	9.99
2,350	Blanco	0.014	0.016	0.015	0.018	0.016	0.0017	10.84
	Std. As 0.1 mg/L	0.015	0.021	0.020	0.017	0.018	0.0028	15.09
	Std. As 0.1 mg/L + Mod. químicos	0.068	0.071	0.070	0.067	0.069	0.0018	2.65
2,400	Blanco	0.016	0.015	0.021	0.018	0.018	0.0026	15.12
	Std. As 0.1 mg/L	0.022	0.017	0.019	0.028	0.022	0.0048	22.31
	Std. As 0.1 mg/L + Mod. químicos	0.081	0.060	0.064	0.066	0.068	0.0092	13.55

* Blanco: Mezcla de Modificadores de matriz $Mg(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ a 300 mg/L en agua destilada.

Condiciones de Trabajo:

Inyección de la muestra: Fría

Secado: 90 – 110 °C

Modificadores químicos:

Volumen de inyección: 40 μ L

Calcinación: 250 – 300 °C

$Mg(NO_3)_2$ y $Pd(NO_3)_2$ a 300 mg/L c/u

Flujo de He: 3 L/min

Atomización: Variable

Método de adición: Pre-mezcla

Anexo E.- Optimización de la temperatura de calcinación. Resultados experimentales.

Temperatura de Calcificación	Muestra	Absorbancia				Absorbancia promedio	Desviación estándar	Coeficiente de variación (%)
		R. 1	R. 2	R. 3	R. 4			
300	Blanco	0.011	0.012	0.017	0.016	0.014	0.0029	21.03
	Std. As 0.1 mg/L	0.033	0.030	0.022	0.024	0.027	0.0051	18.80
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.093	0.090	0.096	0.091	0.093	0.0026	2.86
400	Blanco	0.010	0.018	0.015	0.018	0.015	0.0038	24.75
	Std. As 0.1 mg/L	0.025	0.022	0.022	0.016	0.021	0.0038	17.76
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.096	0.079	0.083	0.089	0.087	0.0074	8.54
500	Blanco	0.018	0.016	0.017	0.026	0.019	0.0046	23.76
	Std. As 0.1 mg/L	0.011	0.025	0.027	0.021	0.021	0.0071	33.90
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.087	0.077	0.072	0.076	0.078	0.0064	8.18
600	Blanco	0.016	0.013	0.006	0.013	0.012	0.0042	35.36
	Std. As 0.1 mg/L	0.014	0.021	0.015	0.020	0.018	0.0035	20.07
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.087	0.074	0.085	0.077	0.081	0.0062	7.73
700	Blanco	0.011	0.013	0.014	0.019	0.014	0.0034	23.88
	Std. As 0.1 mg/L	0.027	0.021	0.024	0.021	0.023	0.0029	12.35
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.082	0.087	0.073	0.086	0.082	0.0064	7.78
800	Blanco	0.026	0.020	0.020	0.015	0.020	0.0045	22.22
	Std. As 0.1 mg/L	0.037	0.030	0.026	0.024	0.029	0.0057	19.61
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.082	0.084	0.088	0.080	0.084	0.0034	4.09
900	Blanco	0.018	0.012	0.011	0.016	0.014	0.0033	23.19
	Std. As 0.1 mg/L	0.025	0.019	0.026	0.022	0.023	0.0032	13.75
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.095	0.082	0.086	0.087	0.088	0.0054	6.22
1,000	Blanco	0.024	0.011	0.025	0.015	0.019	0.0068	36.53
	Std. As 0.1 mg/L	0.014	0.023	0.018	0.024	0.020	0.0046	23.52
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.089	0.096	0.101	0.096	0.096	0.0049	5.17

* Blanco: Mezcla de Modificadores de matriz Mg(NO₃)₂ y Pd(NO₃)₂ a 300 mg/L en agua destilada.

Condiciones de Trabajo:

Inyección de la muestra: Fría

Secado: 90 – 110 °C

Modificadores químicos:

Volumen de inyección: 40 µL

Calcificación: Variable

Mg(NO₃)₂ y Pd(NO₃)₂ a 300 mg/L c/u

Flujo de He: 3 L/min

Atomización: 2,200 °C

Método de adición: Pre-mezcla

Optimización de la temperatura de calcinación. Resultados experimentales.

Temperatura de Calcificación	Muestra	Absorbancia				Absorbancia promedio	Desviación estándar	Coeficiente de variación (%)
		R. 1	R. 2	R. 3	R. 4			
1,100	Blanco	0.016	0.015	0.011	0.012	0.014	0.0024	17.63
	Std. As 0.1 mg/L	0.017	0.019	0.018	0.012	0.017	0.0031	18.84
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.099	0.091	0.100	0.098	0.097	0.0041	4.21
1,200	Blanco	0.018	0.014	0.022	0.016	0.018	0.0034	19.52
	Std. As 0.1 mg/L	0.022	0.012	0.012	0.018	0.016	0.0049	30.62
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.101	0.105	0.092	0.100	0.100	0.0054	5.47
1,300	Blanco	0.018	0.016	0.017	0.022	0.018	0.0026	14.41
	Std. As 0.1 mg/L	0.005	0.011	0.004	0.010	0.008	0.0035	46.83
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.099	0.087	0.082	0.087	0.089	0.0072	8.14
1,400	Blanco	0.016	0.019	0.006	0.012	0.013	0.0056	42.41
	Std. As 0.1 mg/L	0.005	0.007	0.004	0.003	0.005	0.0017	35.95
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.082	0.089	0.081	0.078	0.083	0.0047	5.64
1,500	Blanco	0.014	0.012	0.019	0.009	0.014	0.0042	31.13
	Std. As 0.1 mg/L	0.013	0.016	0.009	0.008	0.012	0.0037	32.15
	Std. As 0.1 mg/L + Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	0.078	0.067	0.076	0.070	0.073	0.0051	7.04

* Blanco: Mezcla de Modificadores de matriz Mg(NO₃)₂ y Pd(NO₃)₂ a 300 mg/L en agua destilada.

Condiciones de Trabajo:

Inyección de la muestra: Fría

Secado: 90 – 110 °C

Modificadores químicos:

Volumen de inyección: 40 µL

Calcificación: Variable

Mg(NO₃)₂ y Pd(NO₃)₂ a 300 mg/L c/u

Flujo de He: 3 L/min

Atomización: 2,200 °C

Método de adición: Pre-mezcla

Anexo F.- Establecimiento del límite de detección y cuantificación. Resultados experimentales.

n	Absorbancia				Absorbancia promedio			
	Blanco I	As 20 ppb	Blanco II	As 40 ppb	(BI _n + BII _n)	As 0.02 mg/L	(BII _n + BI _(n+1))	As 0.04 mg/L
1	0.025	0.034	0.024	0.062	0.023	0.015	0.019	0.042
	0.025	0.036	0.022	0.061				
	0.022	0.044	0.021	0.059				
2	0.016	0.033	0.014	0.058	0.016	0.015	0.016	0.042
	0.012	0.024	0.019	0.060				
	0.019	0.036	0.014	0.055				
3	0.018	0.044	0.016	0.062	0.017	0.021	0.020	0.040
	0.014	0.031	0.020	0.061				
	0.017	0.037	0.016	0.057				
4	0.026	0.033	0.007	0.052	0.016	0.017	0.013	0.037
	0.017	0.026	0.008	0.041				
	0.024	0.039	0.015	0.056				
5	0.018	0.047	0.017	0.052	0.016	0.021	0.015	0.033
	0.006	0.038	0.008	0.042				
	0.025	0.027	0.023	0.048				
6	0.009	0.043	0.014	0.044	0.012	0.025	0.013	0.030
	0.017	0.030	0.006	0.043				
	0.013	0.036	0.012	0.040				
7	0.011	0.033	0.016	0.046	0.017	0.018	0.016	0.030
	0.013	0.033	0.017	0.052				
	0.021	0.037	0.021	0.041				
8	0.013	0.040	0.017	0.048	0.015	0.022	0.015	0.036
	0.015	0.028	0.010	0.052				
	0.015	0.041	0.017	0.055				
9	0.017	0.028	0.013	0.043	0.017	0.012	0.016	0.033
	0.020	0.030	0.026	0.050				
	0.011	0.029	0.013	0.054				
10	0.016	0.035	0.014	0.053	0.015	0.021	0.013	0.035
	0.013	0.045	0.014	0.053				
	0.017	0.029	0.016	0.038				

* Blanco I y Blanco II: Mezcla de Modificadores de matriz Mg(NO₃)₂ y Pd(NO₃)₂ a 300 mg/L en agua destilada.

Condiciones de Trabajo:

Inyección de la muestra: Fría

Secado: 90 – 110 °C

Modificadores químicos:

Volumen de inyección: 40 µL

Calcinación: 1,100 – 1,200 °C

Mg(NO₃)₂ y Pd(NO₃)₂ a 300 mg/L c/u

Flujo de He: 3 L/min

Atomización: 2,200 °C

Método de adición: Pre-mezcla

Establecimiento del límite de detección y cuantificación. Resultados experimentales.

No.	Absorbancia				Absorbancia promedio			
	Blanco I	As 20 ppb	Blanco II	As 40 ppb	(BI _n + BII _n)	As 0.02 mg/L	(BII _n + BI _(n+1))	As 0.04 mg/L
11	0.010	0.027	0.013	0.060	0.014	0.015	0.014	0.047
	0.009	0.030	0.020	0.057				
	0.015	0.029	0.017	0.065				
12	0.005	0.023	0.003	0.035	0.012	0.014	0.014	0.029
	0.015	0.028	0.024	0.047				
	0.012	0.026	0.013	0.048				
13	0.015	0.027	0.015	0.056	0.016	0.020	0.015	0.039
	0.020	0.041	0.020	0.053				
	0.010	0.038	0.015	0.053				
14	0.019	0.020	0.010	0.048	0.012	0.013	0.007	0.042
	0.006	0.028	0.010	0.049				
	0.017	0.026	0.009	0.050				
15	0.005	0.032	0.014	0.050	0.009	0.022	0.011	0.040
	0.006	0.025	0.006	0.048				
	0.002	0.033	0.018	0.055				
16	0.013	Promedio global			0.015	0.018	0.014	0.037
	0.010	Desviación estándar			0.003290	0.003843	0.003100	0.005314
	0.005	C. V. (%)			21.963	21.483	21.399	14.405

* Blanco I y Blanco II: Mezcla de Modificadores de matriz Mg(NO₃)₂ y Pd(NO₃)₂ a 300 mg/L en agua destilada.

Promedio de Blancos 0.01480

Desviación estándar de Blancos 0.005557

Condiciones de Trabajo:

Inyección de la muestra: Fría

Secado: 90 – 110 °C

Modificadores químicos:

Volumen de inyección: 40 µL

Calcinación: 1,100 – 1,200 °C

Mg(NO₃)₂ y Pd(NO₃)₂ a 300 mg/L c/u

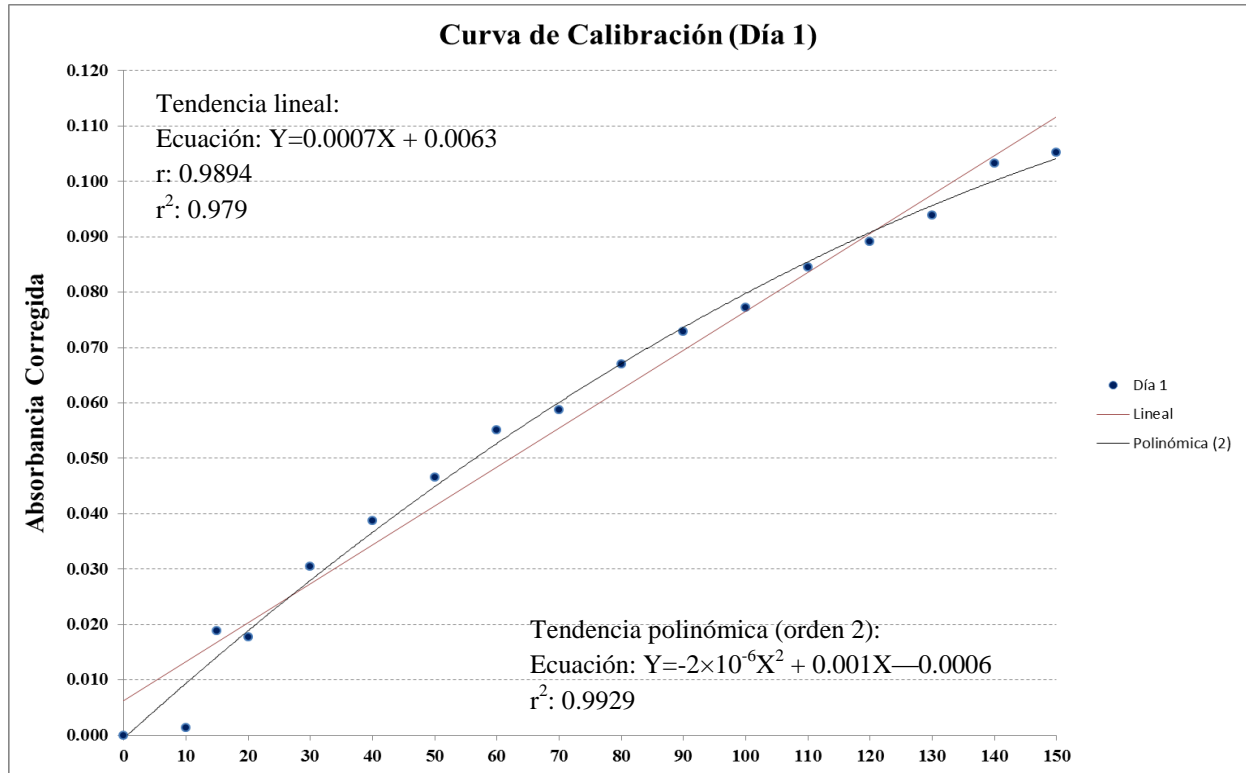
Flujo de He: 3 L/min

Atomización: 2,200 °C

Método de adición: Pre-mezcla

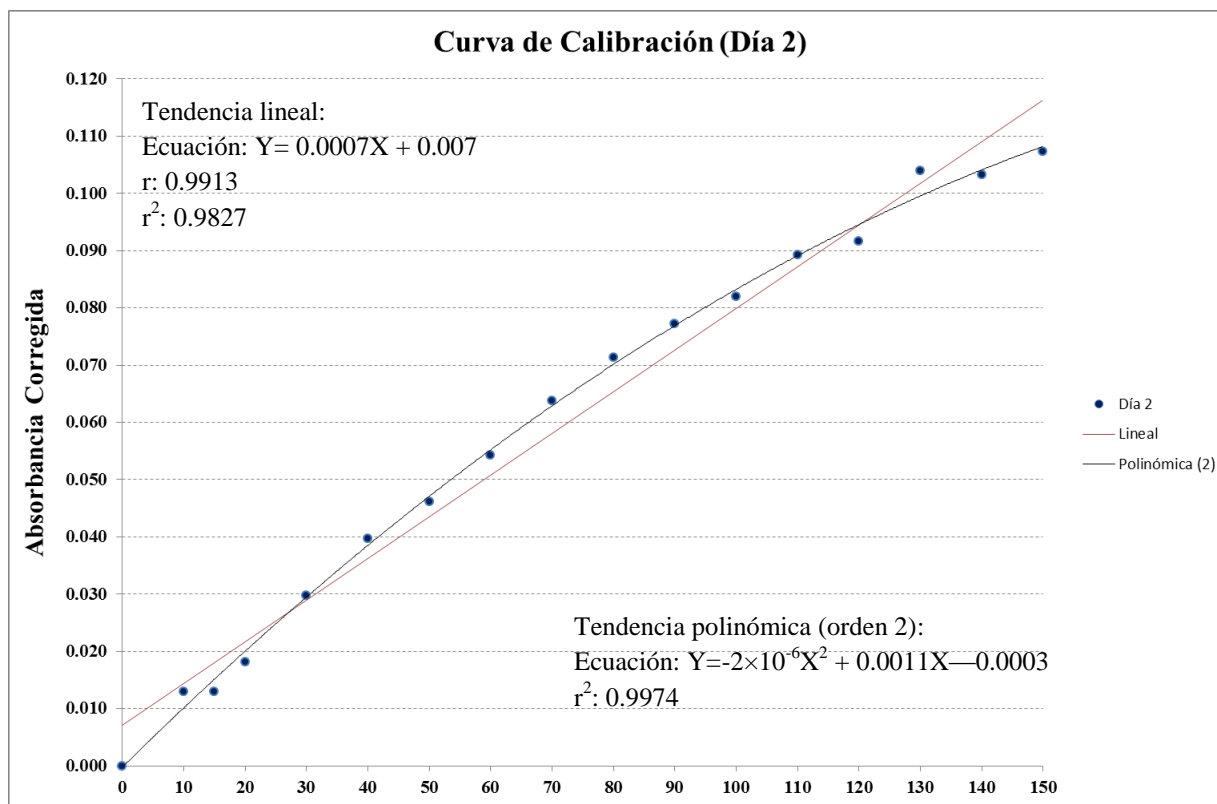
Anexo G.- Curva de calibración. Datos experimentales (Día 1).

Registro de Absorbancias para Curva de Calibración (Día 1)												
Concentración del Std. As (ppb)	Absorbancias								Absorbancia media	Abs corr (Abs _{media} - Abs _{blanco})	σ	C. V. (%)
	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7	R. 8				
Blanco	0.017	0.020	0.022	0.013	0.008	0.014	0.011	0.017	0.015	0.000	0.004652	30.51
10	0.021	0.020	0.022	0.014	0.018	0.004	0.008	0.026	0.017	0.001	0.007463	44.89
15	0.051	0.034	0.034	0.027	0.035	0.039	0.034	0.019	0.034	0.019	0.009172	26.88
20	0.029	0.040	0.032	0.033	0.026	0.028	0.035	0.041	0.033	0.018	0.005451	16.52
30	0.042	0.042	0.055	0.047	0.056	0.047	0.043	0.034	0.046	0.031	0.007246	15.84
40	0.051	0.058	0.057	0.051	0.057	0.055	0.058	0.045	0.054	0.039	0.004629	8.57
50	0.056	0.068	0.070	0.060	0.059	0.065	0.059	0.058	0.062	0.047	0.005111	8.26
60	0.065	0.071	0.072	0.067	0.074	0.070	0.073	0.071	0.070	0.055	0.003021	4.29
70	0.080	0.079	0.078	0.071	0.075	0.069	0.071	0.069	0.074	0.059	0.004567	6.17
80	0.085	0.089	0.079	0.073	0.086	0.079	0.081	0.086	0.082	0.067	0.005203	6.33
90	0.082	0.091	0.091	0.086	0.096	0.089	0.081	0.089	0.088	0.073	0.004970	5.64
100	0.088	0.092	0.091	0.105	0.095	0.094	0.089	0.086	0.093	0.077	0.005880	6.36
110	0.094	0.101	0.106	0.099	0.094	0.106	0.101	0.097	0.100	0.085	0.004713	4.73
120	0.100	0.106	0.107	0.103	0.111	0.103	0.109	0.096	0.104	0.089	0.004897	4.69
130	0.111	0.109	0.110	0.114	0.118	0.115	0.103	0.093	0.109	0.094	0.007918	7.26
140	0.114	0.127	0.119	0.129	0.110	0.112	0.125	0.112	0.119	0.103	0.007578	6.40
150	0.125	0.118	0.121	0.123	0.119	0.121	0.121	0.116	0.121	0.105	0.002828	2.35



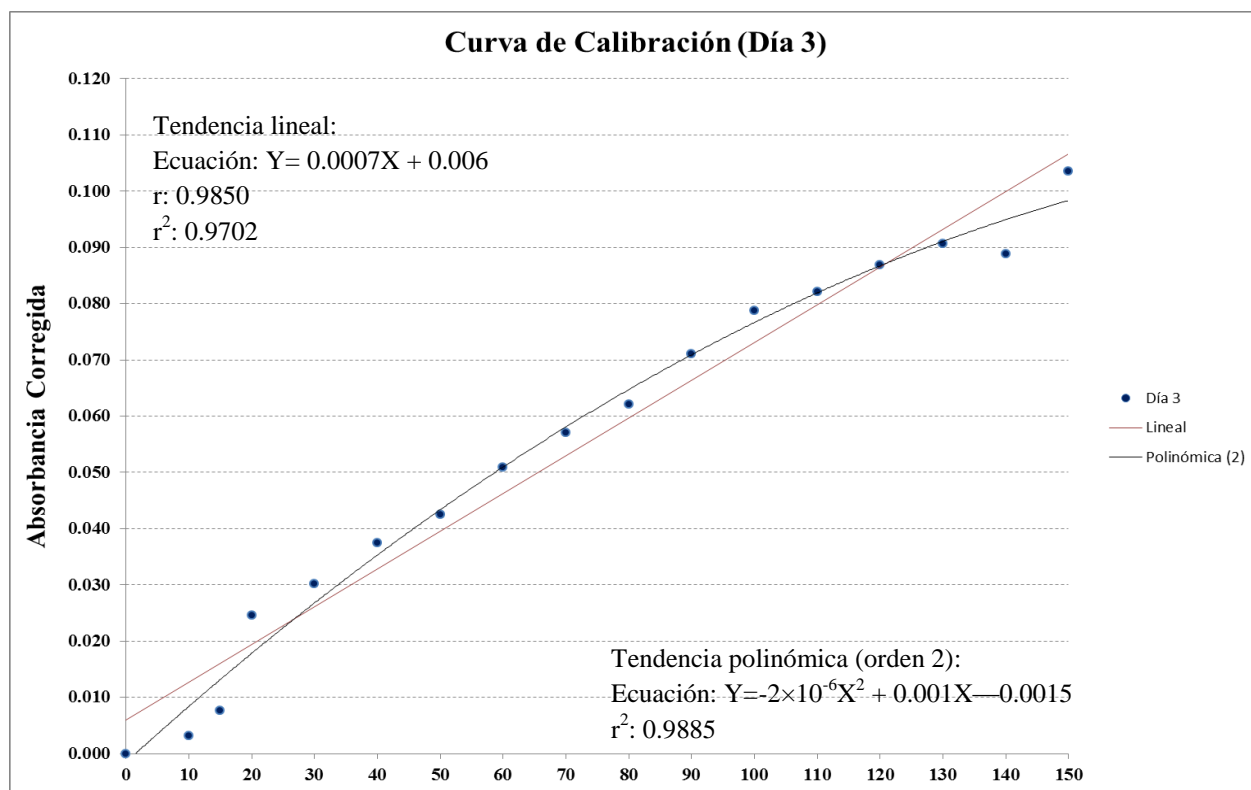
Datos experimentales (Día 2).

Registro de Absorbancias para Curva de Calibración (Día 2)												
Concentración del Std. As (ppb)	Absorbancias								Absorbancia media	Abs corr (Abs _{media} - Abs _{blanco})	σ	C. V. (%)
	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7	R. 8				
Blanco	0.013	0.010	0.014	0.012	0.015	0.021	0.014	0.018	0.015	0.000	0.003226	21.98
10	0.030	0.032	0.029	0.023	0.034	0.028	0.020	0.026	0.028	0.013	0.004674	16.95
15	0.022	0.031	0.029	0.022	0.026	0.030	0.025	0.037	0.028	0.013	0.005013	18.15
20	0.031	0.033	0.033	0.040	0.039	0.032	0.020	0.035	0.033	0.018	0.006260	19.11
30	0.041	0.050	0.046	0.044	0.050	0.043	0.043	0.040	0.044	0.030	0.003810	8.57
40	0.039	0.066	0.059	0.036	0.053	0.061	0.062	0.058	0.054	0.040	0.011054	20.32
50	0.054	0.051	0.060	0.066	0.061	0.062	0.067	0.067	0.061	0.046	0.005875	9.65
60	0.051	0.071	0.071	0.066	0.082	0.068	0.076	0.067	0.069	0.054	0.008874	12.87
70	0.092	0.082	0.075	0.065	0.077	0.077	0.072	0.089	0.078	0.064	0.008805	11.22
80	0.083	0.085	0.088	0.086	0.083	0.085	0.089	0.089	0.086	0.071	0.002592	3.01
90	0.089	0.088	0.089	0.082	0.101	0.103	0.098	0.086	0.092	0.077	0.007550	8.21
100	0.099	0.094	0.099	0.102	0.090	0.093	0.105	0.091	0.097	0.082	0.005263	5.45
110	0.104	0.104	0.110	0.109	0.101	0.101	0.100	0.103	0.104	0.089	0.003745	3.60
120	0.107	0.117	0.099	0.099	0.108	0.110	0.099	0.112	0.106	0.092	0.006526	6.13
130	0.116	0.123	0.114	0.117	0.125	0.110	0.131	0.114	0.119	0.104	0.006948	5.85
140	0.125	0.124	0.121	0.117	0.121	0.110	0.109	0.117	0.118	0.103	0.005938	5.03
150	0.123	0.105	0.129	0.122	0.121	0.120	0.126	0.131	0.122	0.107	0.008053	6.60



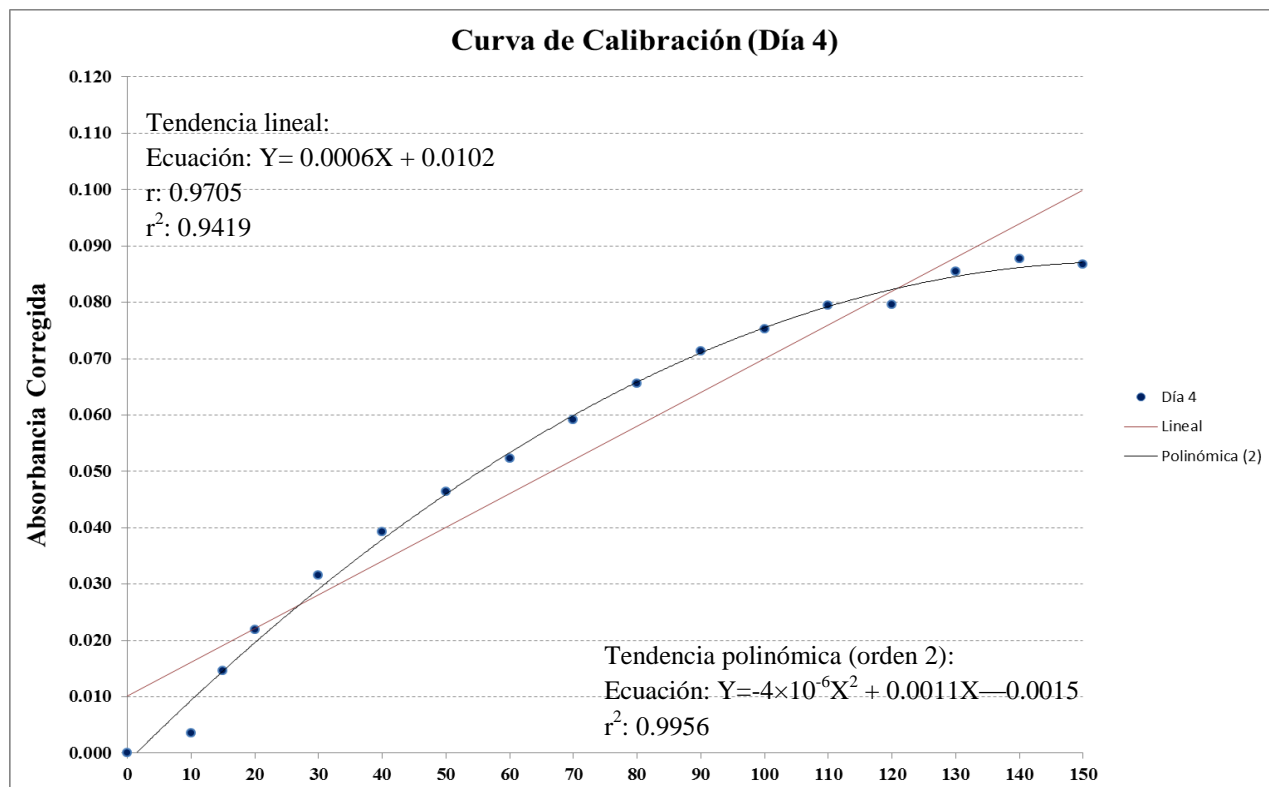
Datos experimentales (Día 3).

Registro de Absorbancias para Curva de Calibración (Día 3)												
Concentración del Std. As (ppb)	Absorbancias								Absorbancia media	Abs corr (Abs _{media} - Abs _{blanco})	σ	C. V. (%)
	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7	R. 8				
0	0.021	0.013	0.014	0.020	0.021	0.012	0.016	0.016	0.017	0.000	0.003702	22.27
10	0.022	0.023	0.018	0.014	0.015	0.014	0.027	0.026	0.020	0.003	0.005346	27.05
15	0.021	0.022	0.019	0.034	0.026	0.021	0.016	0.036	0.024	0.008	0.007108	29.22
20	0.030	0.049	0.037	0.039	0.047	0.037	0.043	0.048	0.041	0.025	0.006847	16.62
30	0.044	0.040	0.041	0.048	0.045	0.061	0.047	0.048	0.047	0.030	0.006527	13.93
40	0.050	0.058	0.049	0.052	0.056	0.051	0.060	0.059	0.054	0.038	0.004331	8.00
50	0.048	0.055	0.071	0.059	0.060	0.055	0.059	0.067	0.059	0.043	0.007091	11.98
60	0.060	0.067	0.067	0.064	0.073	0.071	0.074	0.065	0.068	0.051	0.004728	7.00
70	0.067	0.075	0.073	0.081	0.073	0.072	0.072	0.077	0.074	0.057	0.004016	5.45
80	0.080	0.082	0.077	0.086	0.076	0.076	0.071	0.081	0.079	0.062	0.004610	5.86
90	0.092	0.090	0.086	0.095	0.092	0.080	0.086	0.081	0.088	0.071	0.005374	6.13
100	0.092	0.095	0.094	0.101	0.098	0.101	0.093	0.089	0.095	0.079	0.004232	4.43
110	0.098	0.096	0.096	0.101	0.097	0.105	0.103	0.093	0.099	0.082	0.004070	4.12
120	0.110	0.107	0.104	0.108	0.092	0.097	0.106	0.104	0.104	0.087	0.005851	5.65
130	0.105	0.100	0.112	0.108	0.101	0.120	0.108	0.105	0.107	0.091	0.006310	5.88
140	0.120	0.123	0.118	0.091	0.102	0.100	0.103	0.089	0.105	0.089	0.013091	12.42
150	0.113	0.109	0.122	0.120	0.128	0.125	0.108	0.138	0.120	0.104	0.010306	8.58



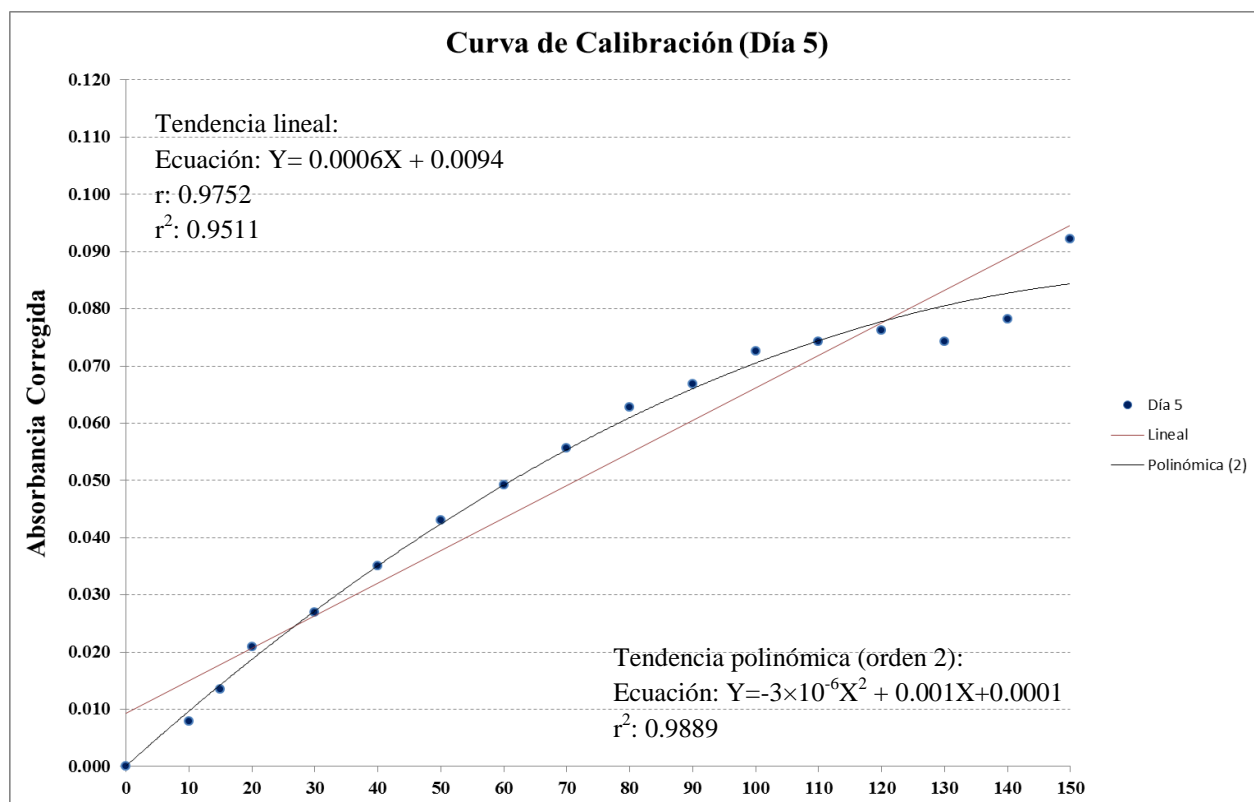
Datos experimentales (Día 4).

Registro de Absorbancias para Curva de Calibración (Día 4)												
Concentración del Std. As (ppb)	Absorbancias								Absorbancia media	Abs corr (Abs _{media} - Abs _{blanco})	σ	C. V. (%)
	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7	R. 8				
Blanco	0.017	0.012	0.009	0.018	0.015	0.013	0.013	0.017	0.014	0.000	0.003146	22.22
10	0.018	0.024	0.020	0.009	0.017	0.016	0.017	0.021	0.018	0.004	0.004358	24.59
15	0.029	0.030	0.028	0.025	0.032	0.038	0.025	0.024	0.029	0.015	0.004605	16.01
20	0.039	0.039	0.036	0.041	0.033	0.030	0.035	0.036	0.036	0.022	0.003566	9.90
30	0.047	0.039	0.047	0.047	0.038	0.051	0.045	0.054	0.046	0.032	0.005666	12.37
40	0.052	0.056	0.050	0.050	0.053	0.055	0.059	0.054	0.054	0.039	0.002990	5.59
50	0.049	0.065	0.068	0.062	0.059	0.066	0.058	0.058	0.061	0.046	0.005936	9.79
60	0.071	0.062	0.059	0.065	0.068	0.072	0.067	0.067	0.066	0.052	0.004563	6.87
70	0.075	0.073	0.072	0.080	0.073	0.069	0.076	0.068	0.073	0.059	0.003774	5.14
80	0.080	0.074	0.083	0.080	0.090	0.074	0.083	0.074	0.080	0.066	0.005522	6.93
90	0.086	0.088	0.087	0.083	0.088	0.082	0.082	0.089	0.086	0.071	0.002882	3.37
100	0.090	0.093	0.094	0.081	0.092	0.087	0.093	0.087	0.089	0.075	0.004257	4.76
110	0.091	0.094	0.096	0.092	0.095	0.094	0.091	0.095	0.094	0.079	0.001826	1.95
120	0.089	0.087	0.097	0.099	0.092	0.099	0.091	0.097	0.094	0.080	0.004750	5.07
130	0.099	0.113	0.106	0.109	0.094	0.094	0.091	0.091	0.100	0.085	0.008770	8.80
140	0.106	0.094	0.106	0.097	0.102	0.100	0.108	0.101	0.102	0.088	0.004850	4.76
150	0.111	0.098	0.096	0.099	0.102	0.095	0.108	0.099	0.101	0.087	0.005774	5.72



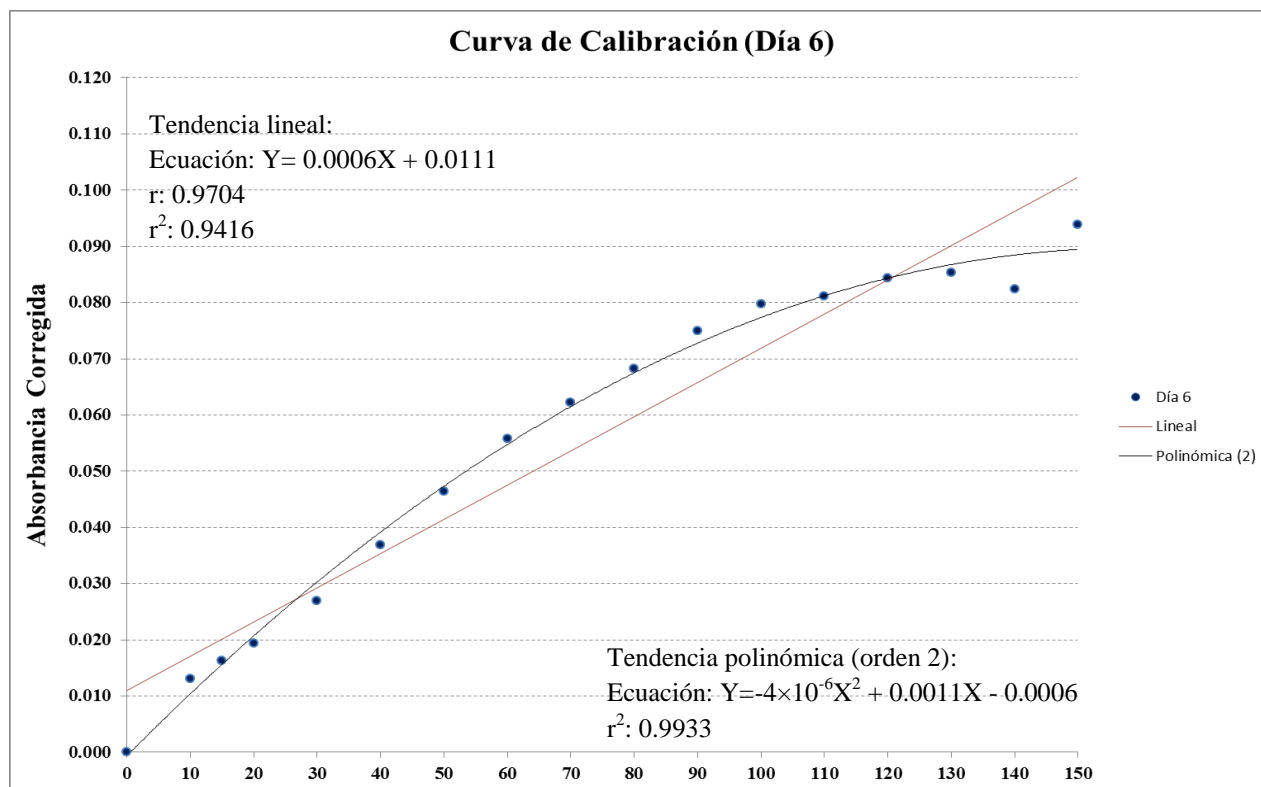
Datos experimentales (Día 5).

Registro de Absorbancias para Curva de Calibración (Día 5)												
Concentración del Std. As (ppb)	Absorbancias								Absorbancia media	Abs corr (Abs _{media} - Abs _{blanco})	σ	C. V. (%)
	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7	R. 8				
Blanco	0.005	0.015	0.015	0.021	0.008	0.027	0.020	0.025	0.017	0.000	0.007772	45.69
10	0.022	0.030	0.026	0.022	0.028	0.027	0.026	0.018	0.025	0.008	0.003893	15.63
15	0.043	0.020	0.031	0.035	0.021	0.036	0.027	0.032	0.031	0.014	0.007748	25.36
20	0.042	0.037	0.036	0.034	0.035	0.037	0.044	0.039	0.038	0.021	0.003591	9.46
30	0.043	0.038	0.047	0.048	0.042	0.044	0.044	0.046	0.044	0.027	0.003237	7.37
40	0.057	0.058	0.051	0.044	0.059	0.050	0.045	0.053	0.052	0.035	0.005751	11.06
50	0.063	0.061	0.066	0.052	0.063	0.053	0.063	0.060	0.060	0.043	0.005178	8.63
60	0.072	0.068	0.067	0.068	0.063	0.064	0.065	0.063	0.066	0.049	0.003002	4.54
70	0.063	0.070	0.070	0.080	0.078	0.075	0.072	0.074	0.073	0.056	0.005033	6.93
80	0.078	0.085	0.074	0.074	0.077	0.079	0.085	0.087	0.080	0.063	0.004945	6.20
90	0.083	0.085	0.079	0.080	0.079	0.097	0.081	0.087	0.084	0.067	0.006172	7.36
100	0.085	0.089	0.096	0.089	0.088	0.092	0.088	0.089	0.090	0.073	0.003333	3.72
110	0.092	0.078	0.088	0.102	0.098	0.087	0.098	0.087	0.091	0.074	0.007809	8.56
120	0.096	0.094	0.092	0.091	0.092	0.094	0.093	0.095	0.093	0.076	0.001613	1.73
130	0.091	0.089	0.094	0.097	0.084	0.086	0.094	0.096	0.091	0.074	0.004551	4.99
140	0.100	0.080	0.092	0.108	0.092	0.099	0.100	0.090	0.095	0.078	0.008644	9.08
150	0.109	0.104	0.116	0.100	0.110	0.100	0.118	0.117	0.109	0.092	0.007430	6.80



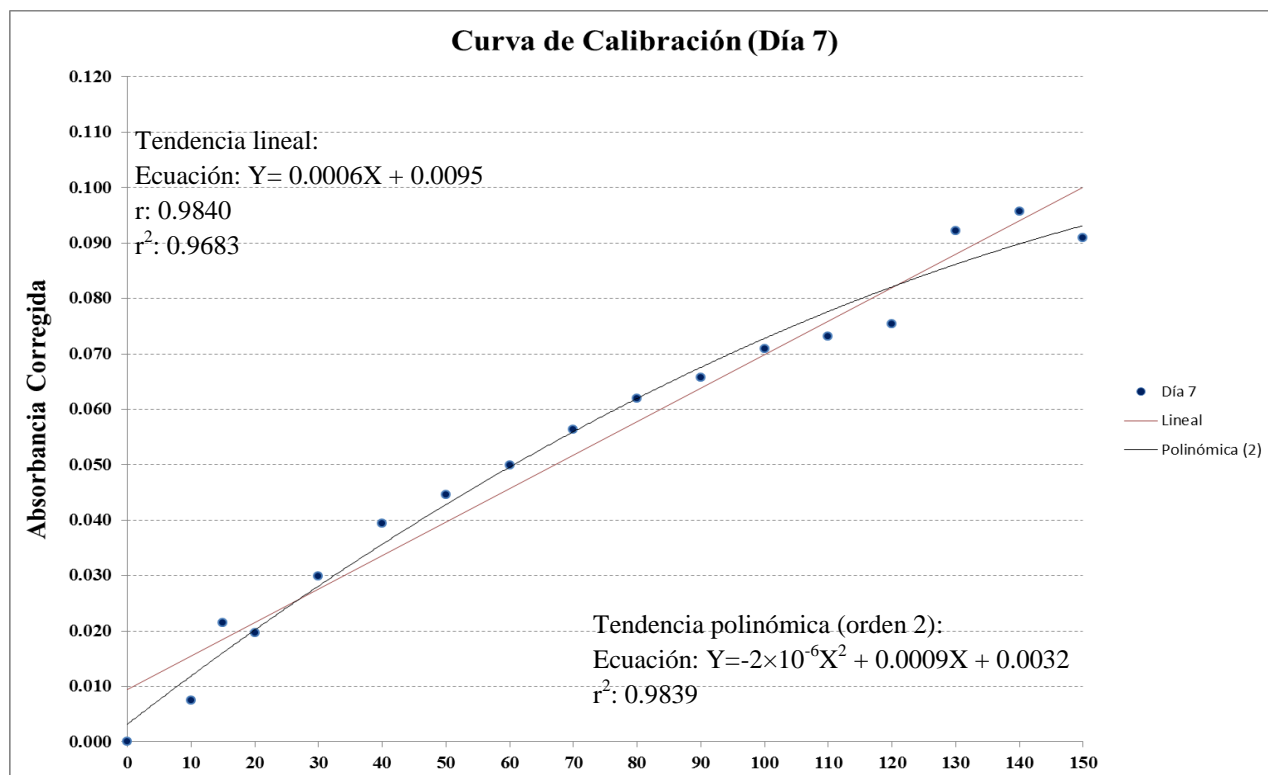
Datos experimentales (Día 6).

Registro de Absorbancias para Curva de Calibración (Día 6)												
Concentración del Std. As (ppb)	Absorbancias								Absorbancia media	Abs corr (Abs _{media} - Abs _{blanco})	σ	C. V. (%)
	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7	R. 8				
Blanco	0.026	0.020	0.019	0.018	0.011	0.019	0.013	0.020	0.018	0.000	0.004468	24.62
10	0.029	0.036	0.037	0.025	0.036	0.023	0.030	0.034	0.031	0.013	0.005492	17.62
15	0.032	0.047	0.033	0.038	0.042	0.036	0.019	0.029	0.035	0.016	0.008568	24.81
20	0.035	0.040	0.043	0.033	0.033	0.038	0.039	0.040	0.038	0.019	0.003819	10.19
30	0.039	0.046	0.047	0.050	0.048	0.040	0.041	0.050	0.045	0.027	0.004609	10.23
40	0.058	0.057	0.062	0.048	0.049	0.054	0.057	0.056	0.055	0.037	0.004680	8.50
50	0.061	0.060	0.061	0.066	0.072	0.065	0.057	0.074	0.065	0.046	0.006041	9.35
60	0.061	0.059	0.065	0.075	0.083	0.080	0.082	0.089	0.074	0.056	0.011240	15.19
70	0.082	0.072	0.076	0.068	0.093	0.083	0.083	0.086	0.080	0.062	0.007958	9.90
80	0.086	0.091	0.089	0.088	0.083	0.088	0.087	0.080	0.086	0.068	0.003324	3.85
90	0.085	0.092	0.085	0.107	0.101	0.098	0.090	0.086	0.093	0.075	0.008274	8.89
100	0.093	0.095	0.097	0.103	0.094	0.096	0.111	0.094	0.098	0.080	0.006044	6.17
110	0.100	0.098	0.097	0.098	0.100	0.105	0.102	0.095	0.099	0.081	0.002936	2.96
120	0.106	0.101	0.106	0.094	0.095	0.101	0.106	0.111	0.102	0.084	0.006077	5.93
130	0.120	0.109	0.090	0.107	0.092	0.112	0.101	0.098	0.104	0.085	0.010257	9.91
140	0.094	0.099	0.097	0.099	0.117	0.104	0.098	0.097	0.101	0.082	0.007126	7.09
150	0.119	0.116	0.119	0.113	0.107	0.115	0.114	0.094	0.112	0.094	0.008358	7.46



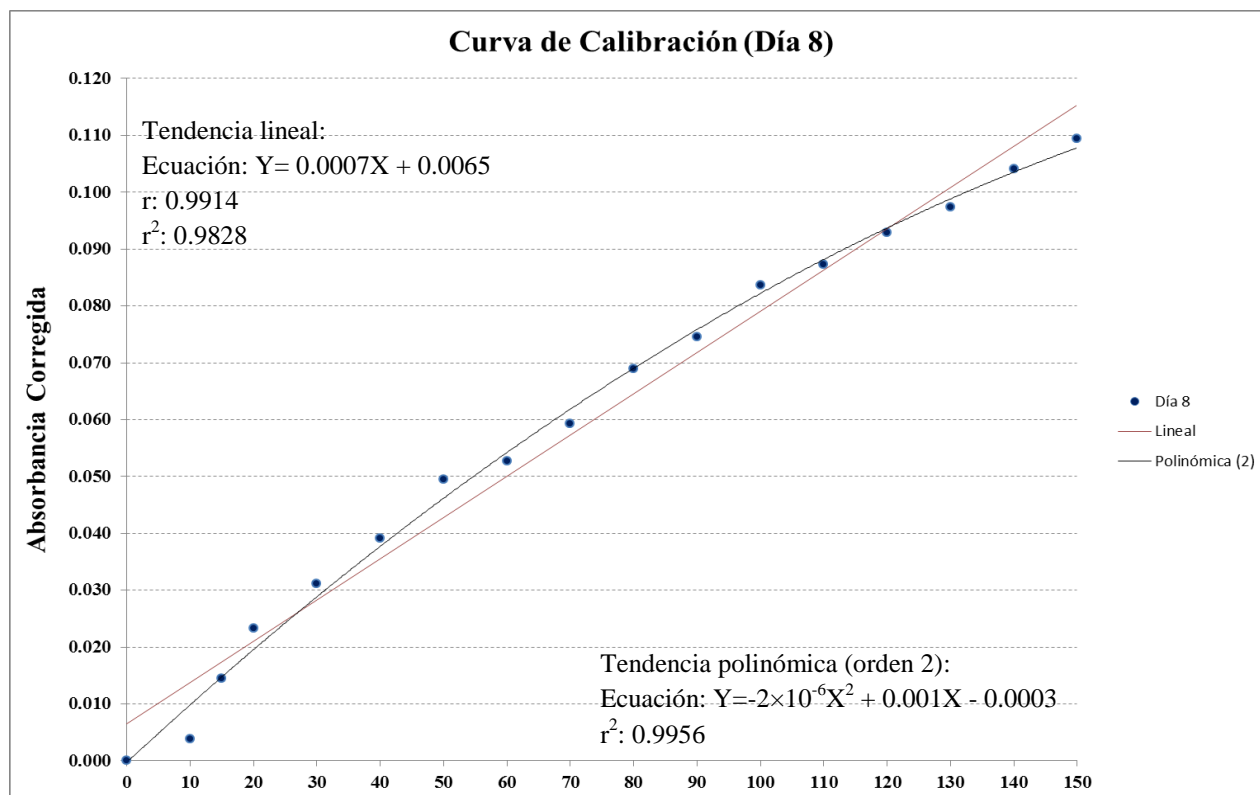
Datos experimentales (Día 7).

Registro de Absorbancias para Curva de Calibración (Día 7)												
Concentración del Std. As (ppb)	Absorbancias								Absorbancia media	Abs corr (Abs _{media} - Abs _{blanco})	σ	C. V. (%)
	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7	R. 8				
Blanco	0.010	0.017	0.009	-	-	0.016	0.015	0.002	0.008	0.000	0.008188	101.56
10	0.015	0.018	0.019	0.015	0.015	0.011	0.010	0.020	0.015	0.007	0.003495	22.57
15	0.030	0.020	0.029	0.031	0.029	0.030	0.033	0.033	0.030	0.021	0.004171	14.12
20	0.020	0.034	0.033	0.023	0.032	0.022	0.026	0.032	0.028	0.020	0.005549	20.04
30	0.038	0.031	0.045	0.040	0.041	0.040	0.036	0.033	0.038	0.030	0.004592	12.11
40	0.052	0.048	0.039	0.036	0.047	0.053	0.063	0.041	0.047	0.039	0.008706	18.35
50	0.057	0.071	0.037	0.038	0.051	0.059	0.064	0.045	0.053	0.045	0.012091	22.93
60	0.057	0.060	0.062	0.047	0.058	0.055	0.068	0.056	0.058	0.050	0.006153	10.61
70	0.064	0.071	0.059	0.062	0.061	0.073	0.067	0.058	0.064	0.056	0.005253	8.16
80	0.063	0.060	0.073	0.073	0.077	0.078	0.070	0.067	0.070	0.062	0.006579	9.40
90	0.077	0.086	0.070	0.072	0.063	0.073	0.074	0.075	0.074	0.066	0.006407	8.68
100	0.080	0.091	0.075	0.083	0.075	0.073	0.083	0.072	0.079	0.071	0.006510	8.24
110	0.086	0.090	0.073	0.080	0.080	0.070	0.089	0.082	0.081	0.073	0.007320	9.01
120	0.086	0.080	0.085	0.099	0.075	0.086	0.074	0.084	0.084	0.075	0.007789	9.33
130	0.105	0.097	0.095	0.100	0.092	0.103	0.106	0.104	0.100	0.092	0.005149	5.13
140	0.101	0.114	0.103	0.096	0.105	0.110	0.108	0.094	0.104	0.096	0.006707	6.46
150	0.101	0.092	0.095	0.098	0.088	0.109	0.107	0.103	0.099	0.091	0.007399	7.47



Datos experimentales (Día 8).

Registro de Absorbancias para Curva de Calibración (Día 8)											
Concentración del Std. As (ppb)	Absorbancias							Absorbancia media	Abs corr (Abs _{media} - Abs _{blanco})	σ	C. V. (%)
	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7				
Blanco	0.023	0.024	0.032	0.027	0.022	0.034	0.027	0.027	0.000	0.004411	16.35
10	0.024	0.032	0.036	0.034	0.030	0.027	0.033	0.031	0.004	0.004130	13.38
15	0.038	0.046	0.046	0.042	0.052	0.029	0.038	0.042	0.015	0.007686	18.52
20	0.051	0.055	0.043	0.047	0.053	0.051	0.053	0.050	0.023	0.004129	8.21
30	0.058	0.062	0.057	0.062	0.056	0.058	0.056	0.058	0.031	0.002607	4.48
40	0.071	0.068	0.067	0.070	0.059	0.063	0.066	0.066	0.039	0.004002	6.05
50	0.073	0.069	0.085	0.078	0.079	0.081	0.072	0.076	0.049	0.005573	7.29
60	0.078	0.078	0.084	0.081	0.076	0.088	0.074	0.080	0.053	0.004882	6.12
70	0.091	0.087	0.081	0.090	0.088	0.080	0.087	0.086	0.059	0.003979	4.61
80	0.092	0.095	0.100	0.096	0.093	0.105	0.092	0.096	0.069	0.004819	5.02
90	0.095	0.103	0.099	0.104	0.108	0.101	0.100	0.102	0.075	0.004166	4.10
100	0.103	0.114	0.119	0.111	0.110	0.108	0.110	0.111	0.084	0.004817	4.35
110	0.118	0.110	0.112	0.117	0.113	0.119	0.111	0.114	0.087	0.003684	3.22
120	0.114	0.122	0.111	0.128	0.124	0.122	0.118	0.120	0.093	0.006070	5.07
130	0.130	0.121	0.127	0.129	0.118	0.126	0.120	0.124	0.097	0.004893	3.93
140	0.141	0.123	0.137	0.131	0.128	0.128	0.130	0.131	0.104	0.005943	4.53
150	0.134	0.140	0.131	0.130	0.146	0.140	0.135	0.136	0.109	0.005715	4.19



Datos experimentales (Día 9).

Registro de Absorbancias para Curva de Calibración (Día 9)											
Concentración del Std. As (ppb)	Absorbancias							Absorbancia media	Abs corr (Abs _{media} - Abs _{blanco})	σ	C. V. (%)
	R. 1	R. 2	R. 3	R. 4	R. 5	R. 6	R. 7				
Blanco	0.013	0.028	0.018	0.019	0.017	0.022	0.019	0.019	0.000	0.004713	24.40
10	0.029	0.041	0.030	0.033	0.044	0.026	0.028	0.033	0.014	0.006804	20.62
15	0.036	0.048	0.041	0.041	0.042	0.040	0.043	0.041	0.022	0.003678	8.88
20	0.044	0.037	0.032	0.039	0.047	0.044	0.045	0.041	0.022	0.005295	12.86
30	0.053	0.039	0.044	0.046	0.046	0.040	0.052	0.046	0.027	0.005257	11.46
40	0.054	0.054	0.052	0.062	0.048	0.059	0.054	0.055	0.035	0.004503	8.24
50	0.065	0.067	0.062	0.060	0.060	0.070	0.066	0.064	0.045	0.003697	5.75
60	0.070	0.074	0.065	0.068	0.076	0.062	0.076	0.070	0.051	0.005157	7.36
70	0.075	0.075	0.070	0.073	0.078	0.078	0.082	0.076	0.057	0.003668	4.83
80	0.087	0.082	0.084	0.080	0.086	0.081	0.079	0.083	0.063	0.003225	3.90
90	0.089	0.094	0.092	0.089	0.097	0.094	0.084	0.091	0.072	0.004359	4.78
100	0.095	0.099	0.094	0.101	0.099	0.090	0.092	0.096	0.077	0.003977	4.15
110	0.101	0.100	0.101	0.094	0.099	0.106	0.094	0.099	0.080	0.004324	4.36
120	0.101	0.108	0.108	0.122	0.093	0.095	0.096	0.103	0.084	0.010159	9.83
130	0.112	0.115	0.119	0.122	0.123	0.130	0.136	0.122	0.103	0.008303	6.79
140	0.119	0.120	0.123	0.123	0.116	0.111	0.123	0.119	0.100	0.004518	3.78
150	0.124	0.125	0.137	0.121	0.126	0.131	0.129	0.128	0.108	0.005298	4.15

