



EVALUACIÓN ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO Y SELENIO EN AGUAS POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Cesar A. Alvarez^a; Freddy M. Vergara-Murrillo^b; Rosa L. Acevedo-Barrios^c; Carlos A. Severiche-Sierra^{*}

^aLaboratorio de Calidad de Aguas, Aguas de Cartagena SA ESP; Planta de Tratamiento de Agua El Bosque, Cartagena de Indias, Colombia; ^bGrupo de Investigación en Genética y Biología, Universidad de Cartagena, Campus de Zaragocilla, Cartagena de Indias, Colombia; ^cGrupo de Investigaciones en Sistemas Ambientales y de Materiales GISAM, Universidad Tecnológica de Bolívar; Campus Tecnológico Carlos Vélez Pombo, Cartagena de Indias, Colombia.

Keywords: Atomic Absorption, Water, Arsenic, Hydride Generation, Selenium

ABSTRACT

It was found the precision and accuracy for the determination of arsenic and selenium in water using atomic absorption spectroscopy, hydride generation. The aim was to confirm the correct application of the method for water analysis. It worked water samples of different origin, being followed strict protocols verification. Results were found satisfactory precision and accuracy.

*Corresponding Author: cseveriches@gmail.com

RESUMEN

Se halló la precisión y exactitud para las determinaciones de arsénico y selenio en aguas por espectroscopía de absorción atómica mediante generación de hidruros. El objetivo fue confirmar la aplicación correcta del método para el análisis de aguas. Se trabajaron muestras de agua de diferente procedencia, siguiéndose estrictamente los protocolos de verificación. Se encontraron resultados satisfactorios en precisión y exactitud.

INTRODUCCION

A nuestro planeta le llamamos el planeta azul porque estamos rodeados de agua: 71 % es agua y 29 % masa continental. Del total de agua existente, 97,2 % lo representan los océanos, es decir, agua salada, la cual no es apta para el consumo humano; 2,15 % es agua de los glaciares, cuyo acceso es muy difícil [1]. El resto (0,65 %) es el agua para nuestro consumo. El porcentaje de agua para el consumo humano se ve afectado por diversas variables, dos de las cuales mencionaremos aquí: una es el aumento de su consumo en relación con el crecimiento de la población; y la otra, el deterioro de la calidad del líquido y su contaminación [2]. En relación con su calidad, ésta se puede ver afectada tanto por las acciones antropogénicas o por factores naturales [3].

Los diversos factores como los usos del suelo, la producción industrial y agrícola, los aumentos de población, y sus impactos relacionados, continúan ejerciendo una gran presión sobre los recursos de agua alrededor del mundo [4]. Al mismo tiempo, el aumento de residuos municipales y vertimientos, aguas de desagüe y productos derivados de la industria, además de los efectos climáticos globales y desequilibrios ecológicos comprometen aún más la calidad del agua [5, 6].

Los elementos traza, que incluyen a los metales pesados, llegan a los ecosistemas acuáticos desde fuentes naturales y antrópicas. Los metales pesados se encuentran entre los contaminantes ambientales más importantes debido a su toxicidad, permanencia y tendencia a acumularse en los organismos acuáticos, por lo que su estudio es necesario por el riesgo ambiental que representan [7]. Las actividades humanas, tanto industriales como urbanas, así como las prácticas agrícolas, pueden incrementar la carga de metales pesados en los ecosistemas acuáticos o alterar sus ciclos naturales al producir concentraciones elevadas en algún compartimento particular [7].

En la contaminación del agua subterránea por ciertos metales como el arsénico, éste se puede encontrar en aguas subterráneas y en agua superficiales. Sin embargo, es más frecuente en aguas subterráneas, porque el mineral que se



encuentra en el subsuelo, al estar tanto tiempo en contacto con el agua, termina por disolverse. Este proceso de disolución, por ser largo, produce altas concentraciones de este metaloide en el agua [8].

La presencia de arsénico en el ambiente es un problema de salud pública debido a que se trata de un evento de alta frecuencia que ha sido detectado en países como Argentina, Brasil, Chile, China, India, México y Taiwán, entre otros [9]. El arsénico fue clasificado por la International Agency for Research on Cancer (IARC), como un agente carcinogénico para humanos con base en estudios epidemiológicos que relacionan la ingestión de arsénico en el agua de bebida y cáncer en la piel y estudios ocupacionales que relacionan la exposición al arsénico y cáncer de pulmón. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda un valor orientador para agua de bebida de 10 mg As/ℓ [10].

El arsénico es un elemento considerado entre los veinte más abundantes sobre la tierra. Está presente en cantidades trazas en rocas, suelo, agua y aire. Este elemento puede existir en cuatro estados de valencia como As^3- , As^0 , As^{3+} y As^{5+} . El arsénico se encuentra en el ambiente principalmente como arsenito y arseniato. La concentración natural de arsénico en agua de mar usualmente es menor que 2 $\mu\text{g}/\ell$, siendo que en aguas superficiales y subterráneas la concentración varía entre 1 y 10 $\mu\text{g}/\ell$ [3]. Niveles elevados han sido relatados en aguas de origen geoquímico y asociados a la actividad hidrotermal. El arsénico elemental no es soluble en agua [10].

El Selenio (Se) es un micronutriente esencial de gran importancia para los seres humanos, sobresaliendo su potente acción antioxidante y su capacidad para regular el mecanismo de la glándula tiroides. Las fuentes principales de Se son los alimentos y en algunos casos el agua. Las deficiencias en la ingestión de Se pueden ocasionar diversos problemas, principalmente cardíacos y musculares. La exposición prolongada a dosis altas de Se (mayor de 900 $\mu\text{g}/\text{d}$), puede producir selenosis, cuyos síntomas principales son caída del cabello, fragilidad de las uñas, olor gárico del aliento, elevada prevalencia de caries y problemas neurológicos [11].

Para la cuantificación de arsénico y selenio en aguas, nos apoyamos en la espectroscopia de absorción atómica por generación de hidruros, ya que, Esta técnica de atomización se basa en la propiedad de elementos como As y Se, de formar hidruros volátiles por reacción del metal con el agente reductor borohidruro de sodio, NaBH_4 , el cual lo convierte en hidruro gaseoso que es transportado por una corriente de gas inerte hacia el mechero o una celda calentada eléctricamente donde se descompone, liberando el analito de interés. Aquí, el haz de luz atraviesa los átomos y la disminución en su intensidad es función directa de la población del analito en la muestra. Esta técnica de atomización produce 500 – 1 000 veces más sensibilidad que la clásica técnica de llama [12].

En el presente trabajo se llevó el cálculo de precisión y exactitud de las determinaciones de arsénico y selenio en aguas por espectroscopia de absorción atómica mediante generación de hidruros continua.

EXPERIMENTAL

El Método de referencia aplicado es el descrito en la edición 22 de los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales, métodos 3030 F, 3114 B y C y 3500-Se A. APHA-AWWA-WEF (2012) [12], es aplicable a todo tipo de aguas; las muestras y patrones deben tratarse en igual manera, en especial en lo relativo a la matriz ácida.

Las muestras deben colectarse en frascos de plástico limpios con ácido nítrico. Las muestras con turbiedad alta deben ser filtradas por papel de filtro o membrana de 0,45 μm antes de analizarse, con el fin de eliminar la materia suspendida. Pueden almacenarse a temperatura ambiente hasta seis meses, previa filtración (si necesaria) y acidificación con HNO_3 a $\text{pH} < 2$.

Los equipos y materiales utilizados, baño de María que alcance no menos de 90°C, espectrofotómetro de absorción atómica Thermo Elemental, Solar M5, generador de hidruros, Thermo Elemental, VP-90, Celda T de cuarzo, calentador eléctrico EC-90, lámparas de cátodo hueco del elemento a analizar (Arsénico o Selenio).

Para la preparación de reactivos, patrones y muestras, se empleó agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico, entre ellos, Ácido clorhídrico concentrado, Ácido nítrico concentrado, Borohidruro de sodio: disolver entre 0,6 y 0,9 g de NaBH_4 y 0,1 g de NaOH en 100 ml de agua. Precaución: NaBH_4 es tóxico, inflamable y corrosivo. Manéjese con precaución. Solución patrón trazable del analito correspondiente y Solución reductora de KI ó NaI al 10 % m/v.

En la Reducción-digestión de las muestras, aguas potable o naturales no contaminadas, se hizo una reducción para garantizar estados de oxidación 3 y 4 para As y Se, respectivamente, en lo correspondiente a Arsénico, es colocar 50 ml de muestra en un erlenmeyer o vaso de precipitados de 200 - 400 ml, adicionar 5 ml de HCl concentrado, mezclar, adicionar 5 ml de KI al 10 % y dejar reposar al menos 30 minutos. Para Selenio, colocar 30 ml de muestra en un tubo de ensayos o vaso de precipitados, adicionar 15 ml de HCl concentrado, mezclar, calentar



por un período de 15 min a 90 - 100°C y dejar enfriar; para aguas residuales o naturales contaminadas, el volumen de muestra a digerir depende de que se determinen ambos elementos o no: 50 ó 100 ml para uno o ambos, respectivamente.

En la digestión previa para determinar As y Se totalmente recuperable, se mezcla la muestra y transfiere el volumen apropiado a un vaso de precipitado o erlenmeyer de 200 - 400 ml, adicionar 5 ml de HNO₃ concentrado y cubrir con vidrio de reloj, ebullición suavemente en placa de calentamiento casi a sequedad evitando que ocurra precipitación, después de atemperadas las muestras, repetir etapas 2 y 3, enfriar a temperatura ambiente, adicionar 10 ml de HCl 1:1 y 15 ml de H₂O, calentar aproximadamente a 100°C en plancha por 15 minutos, dejar enfriar a temperatura ambiente, transvasar cuantitativamente a volumétrico de 50 ó 100 ml; si considera necesario, filtrar la muestra y reducir la muestra.

Para la preparación de la curva de calibración, utilizar al menos tres patrones que abarquen el intervalo de concentraciones esperado en las muestras, Someterlos al mismo proceso de digestión-reducción de las muestras. El coeficiente de correlación de la curva obtenida, debe ser $\geq 0,995$.

RESULTADOS Y DISCUSION

De acuerdo con los protocolos de verificación se evaluaron los siguientes parámetros: precisión y exactitud [13, 14, 15, 16, 17]. Seguidamente se exponen e interpretan los resultados obtenidos en los ensayos de verificación del método, que se realizaron siguiendo el procedimiento de análisis referenciado, los datos descritos se obtuvieron con muestras de agua de diferente procedencia, así como con muestras certificadas, internas de control rutinario y las empleadas en las pruebas de desempeño del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) y Mollabs.

Con relación a la Exactitud, teniendo como referencia las pruebas de evaluación de desempeño del IDEAM, para Arsénico se tienen resultados satisfactorios en, 2007 (80 puntos), 2006, 2008 y 2009 (70 puntos) e insatisfactorios en 2004 (50 puntos), 2010 (40 puntos) y 201 (30 puntos); tendencia a sesgo positivo para las muestras altas. Para Se: resultados satisfactorios desde 2004: 100 puntos (2004, 2006 a 2009), 90 puntos (2010) y 80 puntos (2011). En la Tabla 1, se evidencian los Z score de muestras certificadas en el período 2008-2012.

Tabla 1. Exactitud de muestras certificadas 2008-2012

muestra	As			Se		
	promedio	intervalo	n	promedio	intervalo	n
Low 12	x	x	x	0,57	0,04/1,12	7
High 12	-0,14	x	1	-1,52	X	1
QCH12	-0,56	x	1		X	x
QCIL12	X	x	x	0,21	-0,01/0,44	2
Low 11	1,70	0,75/2,64	2	0,36	-0,39/0,92	3
QCIH 11	x	X	x	-1,05	X	1
High 10	4,79	3,10/7,59	3	0,05	X	1
QCIH 10	2,23	0,74/3,71	2	0,62	X	1
Low 09	x	X	x	0,76	X	1
High 09	1,45	1,28/1,71	3	-0,30	-1,04/0,87	3
High 08	x	X	x	2,65	-1,13/5,60	6
High 07	-0,33	-1,21/0,54	2	x	x	x
QCI 07	0,18	-1,43/1,78	2	x	x	x

Fuente: Elaboración propia

Para muestras Mollabs, el desempeño fue de satisfactorio en un ejercicio de agua residual en 2009 con Zscore de 1,42 y 0,00 para As y Se, respectivamente. También se hicieron pruebas de añadido-recobrado, realizadas con agua potable, cruda, residual, industrial y marina. La Tabla 2, expone el resumen de los resultados obtenidos entre 2007 y 2012. Los resultados demuestran que el proceso de digestión y análisis es satisfactorio.



Tabla 2. Añadidos recobrados

	Recobrados (%)	
	As	Se
adición (µg/L)	10	May-20
promedio	99,7	101,2
intervalo	83,7-116,6	87,3-116,0
n	9	24

Fuente: Elaboración propia

Para el hallazgo de la Precisión, se utilizó la reproducibilidad interna, los datos de se muestran en la Tabla 3, a pesar de estar sujeta a mayores fuentes de variación que la repetibilidad, al comparar respecto a los criterios de ésta según Horwitz, los resultados son satisfactorios [13, 14,18]. Se expresada como CV%, se obtuvo del análisis con muestras certificadas (QCI) y de control interno (Low y High), realizadas durante días diferentes y en ocasiones también por más de un analista.

Tabla 3. Reproducibilidad interna

muestra	As		Se	
	CV%	n	CV%	n
Low 12	x	x	5,2	7
Low 11	12,5	2	7,7	3
High 10	10,0	7	X	x
High 09	2,6	6	7,1	4
High 08	X	x	12,4	7
High 07	6,9	2	X	x
QCIL 12	X	x	2,8	2
QCIH10	11,4	2	x	x
QCI 07	15,8	2	x	x

Fuente: Elaboración propia

Se halló también para precisión, la repetibilidad, con base a muestras digeridas fundamentalmente de aguas residuales, en la Tabla 4, se ilustra los resultados, Los resultados son satisfactorios con base al criterio de Horwitz [19]. En ambos casos, se considera satisfactoria la precisión obtenida. Lo cual nos indica que el método produce resultados confiables.

Dado que, las concentraciones máximas permisibles en agua potable son de 0,01 mg/l, además las concentraciones características no sobrepasan 0,001 mg/l (As) y 0,002 mg/l (Se), y el menor patrón de las curvas de calibración es de 0,005 mg/l; se establece 0,002 y 0,003 mg/l como la concentración (mínima) a reportar para As y Se, respectivamente.

Tabla 4. Repetibilidad en aguas residuales

elemento	Coeficiente de variación (%)	
	As	Se
promedio	3,9	6,8
mínimo	0,7	0,3
máximo	9,9	17,7
mg/l	< 0,16	< 0,13
n	8	7

Fuente: Elaboración propia

Dado que, las concentraciones máximas permisibles en agua potable son de 0,01 mg/l, además las concentraciones características no sobrepasan 0,001 mg/l (As) y 0,002 mg/l (Se), y el menor patrón de las curvas de calibración es de 0,005 mg/l; se establece 0,002 y 0,003 mg/l como la concentración (mínima) a reportar para As y Se, respectivamente.

CONCLUSIONES

El método estandarizado se fundamenta en aprovechar las potencialidades de la espectroscopía de absorción



atómica y la generación de hidruros continua atómica, esta combinación proporciona una técnica fiable y rápida, presenta adecuadas características de desempeño, al ser preciso (coeficientes de variación < 10 %), veraz (no presenta sesgo significativo), con un adecuado intervalo de concentración y una concentración mínima a reportar se estima en 0,002 y 0,003 mg/l para As y Se, respectivamente. Se vuelve entonces un método de referencia para otros laboratorios que deseen aplicarlo en Colombia, al estar estos parámetros acreditados ante el IDEAM, ya que pueden reportar resultados correctos y confiables, además de ser una guía a nivel internacional.

REFERENCIAS

- [1] Lora R, Bonilla H. Remediación de un suelo de la cuenca alta del Río Bogotá contaminado con los metales pesados cadmio y cromo. Rev. U.D.C.A Act. & Div. Cient. 2010; 13(2):61-70.
- [2] García E, Carrizales L, Juárez L, Hernández E, Briones E, Vázquez O. Plomo y Arsénico en la subcuenca del Alto Atoyac en Tlaxcala, México. Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente. 2011; 17(1):7-17.
- [3] Besada V, González J, Schultze F. Concentraciones de mercurio, cadmio, plomo, arsénico, cobre y zinc en atún blanco, rabil y patudo procedentes del Océano Atlántico. Revista Ciencias Marinas. 2006; 32(2):439-445.
- [4] Romero J. Tratamiento de Aguas Residuales, Teoría y Principios de Diseño. Colombia: Escuela Colombiana de Ingenieros; 2002.
- [5] Álvarez J, Panta J, Ayala C, Acosta E. Calidad Integral del Agua Superficial en la Cuenca Hidrológica del Río Amajac. Revista Información Tecnológica. 2008; 19(6):21-32.
- [6] Quintero L, Rendón E, Agudelo Y, Quintana S, Osorio A. Determinación de indicadores para la calidad de agua, sedimentos y suelos, marinos y costeros en puertos colombianos. Revista Gestión y Ambiente. 2010; 13(3):51-64.
- [7] Rizzo A, Daga R, Arcagni M, Perez S, Bubach D, Sánchez R, Ribeiro S. Concentraciones de metales pesados en distintos compartimentos de lagos andinos de Patagonia Norte. Revista Ecología Austral. 2010; 20(Esp):155-171.
- [8] Sepúlveda R. El arsénico en la contaminación de aguas subterráneas. Revista Ciencia UANL. 2009; 12(3):239-244.
- [9] Chávez M, Miglio M. Remoción de arsénico por oxidación solar en aguas para consumo humano. Rev Soc Quím Perú. 2011; 77(4):307-314.
- [10] Carabantes A, Fericola N. Arsénico en el agua de bebida: un problema de salud pública. Revista Brasileira de Ciencias Farmacéuticas. 2003; 39(4):365-372.
- [11] Hurtado R, Gardea J, Hurtado R. Evaluación de la exposición a selenio en Los Altos de Jalisco, México. Revista Salud Pública de México. 2007; 49(4):312-315.
- [12] APHA-AWWA-WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22 ed. USA: 3-10 a 3-11, 3-34 a 3-39, 3-89 y 3-91, métodos 3030 F, 3114 B y C y 3500-Se A; 2012.
- [13] Cortés G. Validación con base en los criterios de aplicación de la norma NMX-EC-17025-IMNC-2006 en mediciones químicas y físicas. México: Entidad Mexicana de Acreditación; 2009.
- [14] Cortes G. Lineamientos para el control de calidad analítica. Colombia: Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM; 1999.
- [15] Cortés G. Validación de métodos. México: Entidad Mexicana de Acreditación; 2010.
- [16] Coy G. Protocolo estandarización de métodos analíticos. Colombia: Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM; 1999.
- [17] Blanch N. Estadística aplicada a la investigación. 6 ed. Argentina: Universidad Nacional de Córdoba; 1997.
- [18] Gómez S, Martínez J, Martínez F. Validación de un método analítico empleando cromatografía líquida de alta eficiencia para la determinación de ibuprofeno en medios biorrelevantes. Revista Quim. Nova. 2010; 33(8):1794-1799.
- [19] Velázquez M, Pimentel J, Ortega M. Estudio de la distribución de boro en fuentes de agua de la cuenca del río Duero, México, utilizando análisis estadístico multivariado. Rev. Int. Contam. Ambient. 2011; 27(1):9-30.