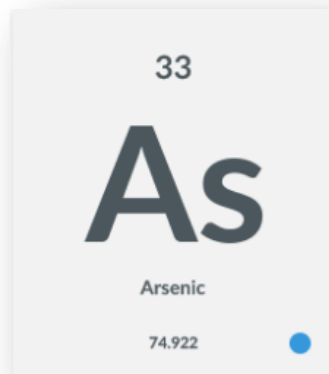


COMPARACIÓN DE DOS MÉTODOS (ICP-OES VS. ICP-MS) PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA



Brom. Lorena Vanina Llanos

**Tesis para la obtención del título de
LICENCIATURA EN BROMATOLOGÍA**

Alex Stewart International Argentina S.A.
Rodríguez Peña 1140, Maipú, Mendoza, Argentina.

www.alexstewat.com.ar

Mendoza, 2019

COMPARACIÓN DE DOS MÉTODOS (ICP-OES VS. ICP-MS) PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN AGUA

Tesista: Lorena Vanina Llanos
Dolores 1695, Godoy Cruz, Mendoza.
lorenallanos@hotmail.com, 261-4671099

Director de Tesis: Lic. Rubén Cairo
Codirector: Lic. Olga Herrero

Miembros de comité evaluador:
Presidente: Dra. Lic. Brom. Adriana GIMENEZ
Vocales: Mgter. Ing. Agr. Daniela CÓN SOLI
Lic. Brom. Sandra RODRÍGUEZ

Suplente: Lic. Brom. Analía VALDÉS

RESUMEN

La determinación de arsénico en el agua de consumo humano es importante, ya que es un elemento que en algunas zonas es usual encontrarlo naturalmente y suele alcanzar valores que son tóxicos para la salud. Conociendo los valores de arsénicos presentes en el agua, permite tomar una decisión respecto al tratamiento de remediación a realizar para que se cumplan los límites permitidos por el Código Alimentario Argentino.

Se pueden utilizar varios métodos de análisis, pero en este trabajo se propuso como objetivo, comparar dos métodos de ensayo: ICP-OES (Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo) e ICP-MS (Espectrometría de Masas por Plasma de Acoplamiento Inductivo), para determinar si difieren significativamente entre sí.

Las muestras fueron tomadas en el departamento de Lavalle, provincia de Mendoza, ya que existen antecedentes de la existencia de altas concentraciones de arsénico en esta zona. Se analizaron 30 muestras de agua en el laboratorio Alex Stewart International Argentina S.A. por ambos métodos.

Se pudo concluir que en todas las muestras de agua analizadas se hallaron niveles superiores al límite máximo de arsénico permitido en agua potable.

Luego del análisis estadístico de los datos obtenidos, se determinó que ambos métodos no son significativamente comparables, debido a los diferentes límites de detección y rangos de trabajo de cada equipo. Con el ICP-MS se pueden analizar muestras de agua con menores concentraciones del analito y para concentraciones mayores el ICP-OES tiene mejor respuesta. Esto hace que el empleo de ambos métodos pueda aplicarse a rangos de concentración diferentes.

Finalmente, se concluye que, en los intentos de ofrecer una propuesta superadora frente a los análisis clásicos existentes, para la determinación de arsénico en agua, las dos metodologías propuestas no pueden ser utilizadas indistintamente, sino solo dentro de sus rangos de concentración, de manera complementaria.

PALABRAS CLAVE: arsénico, agua, comparación de métodos, ICP-OES, ICP-MS.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a mi familia, por la paciencia y apoyo durante este último tiempo, en especial a mis hijos por la atención que a veces no les pude brindar.

En segundo lugar, la colaboración y guía de mi director y codirector, Rubén Cairo y Olga Herrero, que confiaron en mí para la elaboración de la presente. A la empresa Alex Stewart International Argentina S.A., por haber puesto a mi disposición los recursos necesarios para la realización de los análisis químicos. Y a Juan Bazán por dedicar su tiempo en transmitirme sus conocimientos y experiencia.

En tercer lugar, a Andrea Antonioli, por darme el impulso a finalizar mi carrera, por el tiempo dedicado, sus sugerencias y aportes.

En cuarto lugar, a la Facultad de Ciencias Agrarias que durante muchos años de mi vida fue mi segundo hogar y me dio las bases de formación necesarias para mi desempeño laboral.

Por último, agradecer a mi amiga Ivana Pineda, por haberme elegido como compañera de estudio y compartir esta hermosa etapa y este sueño en común: *obtener nuestro título*.

Gracias a todas las personas que me alentaron a no bajar los brazos.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Origen del arsénico.....	1
1.2 Aspectos químicos del arsénico.....	1
1.2.1 Compuestos de arsénico.....	1
1.3 Toxicidad y efectos en la salud.....	3
1.3.1 Tipos de intoxicaciones.....	4
1.4 Situación en el mundo.....	6
1.4.1 El agua en el mundo.....	6
1.4.2 El agua como derecho humano.....	7
1.4.3 El arsénico en el agua.....	7
1.5 Situación en el país.....	8
1.5.1 Diferencias de las concentraciones de arsénico en aguas subterráneas y superficiales.....	10
1.6 Situación en la Provincia de Mendoza.....	10
1.7 Métodos de remediación o remoción de arsénico en el agua.....	11
1.7.1 Oxidación/Reducción.....	12
1.7.2 Separación sólido-líquido.....	12
1.7.3 Ablandamiento con cal.....	15
1.7.4 Coagulación/ adsorción.....	16
1.7.5 Fitotecnologías.....	16
1.8 Normativas aplicables.....	18
1.9 Metodologías analíticas para la determinación de arsénico en agua.....	19
1.9.1 Espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis).....	19
1.9.2 Absorción atómica-generación de hidruros (AAS-HG).....	20
1.9.3 Absorción atómica con horno de grafito (AAS-GF).....	20
1.10 Hipótesis y Objetivos.....	22
1.10.1 Hipótesis.....	22
1.10.2 Objetivo general.....	22
1.10.3 Objetivos particulares.....	22
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	23
2.1 MATERIALES.....	23
2.1.1 Toma de muestras.....	23
2.1.2 Preparación de las muestras.....	25
2.1.3 Equipamiento.....	25
2.2 MÉTODOS.....	25
2.2.1 Método ICP-OES.....	26
2.2.1.1 Fundamento teórico.....	26
2.2.1.2 Equipos y herramientas.....	27
2.2.1.3 Reactivos.....	29
2.2.1.4 Procedimiento.....	29
2.2.2 Método ICP-MS.....	33
2.2.2.1 Fundamento teórico.....	33
2.2.2.2 Equipos y herramientas.....	35
2.2.2.3 Reactivos.....	37
2.2.2.4 Procedimiento.....	37
2.3 Técnicas para el procesamiento de la información.....	42
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
3.1 Análisis de los resultados.....	44
3.2 Precisión.....	45
3.3 Exactitud.....	46
4. CONCLUSIONES.....	48
5. BIBLIOGRAFÍA.....	49
6. ANEXOS.....	53
6.1 Anexo I Cálculos estadísticos de los valores de As obtenidos.....	53

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Origen del arsénico

El arsénico es un elemento químico normalmente encontrado en la atmósfera, suelo, rocas, aguas naturales y organismos. Es movilizadado en el medio ambiente a través de una combinación de procesos naturales tales como reacciones ambientales, actividad biológica y emisiones volcánicas, así como a través de un amplio rango de actividades antropogénicas (actividades producidas por el hombre), como por ejemplo lixiviados de la minería, efluentes industriales y plaguicidas. La problemática del arsénico es el resultado de su fácil movilización bajo condiciones naturales, pero el hombre ha tenido un importante impacto a través de la actividad minera, uso de combustibles fósiles, el uso de pesticidas orgánicos, así como la presencia de arsénico en alimentos para ganado y aves de corral (1).

1.2 Aspectos químicos del arsénico

El arsénico (As) es un metaloide del grupo 15 o V A de la Tabla Periódica, con número atómico 33 y peso atómico de 74,9216. Tiene propiedades químicas que le permiten formar compuestos con varios metales, y unirse covalentemente con el carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O) y azufre (S). Puede presentarse en valencias +5, +3, 0 y -3. Los estados de oxidación y los orbitales electrónicos son similares entre el arsénico y el fósforo (P) pues tienen un último orbital idéntico 3s-3p para el fósforo y 4s-4p para el arsénico. La afinidad electrónica de ambos presenta una notable relación: para una misma configuración del último orbital, el arsénico tiene mayor afinidad electrónica que el fósforo (2).

1.2.1 Compuestos de arsénico

Los compuestos de arsénico pueden clasificarse en 3 grandes grupos:

- inorgánicos,
- orgánicos, y
- gas arsina

Los minerales más abundantes en los que se encuentra arsénico en la naturaleza son: cobaltina o esmaltina (CoAsS), arsenopirita (FeAs₂), mispiquel (FeAs), rejalgar o

sulfuro rojo (As_2S_2), y oropimente o sulfuro amarillo (As_2S_3); (Figura N°1). Otros compuestos **arsenicales inorgánicos** de importancia son: con valencia -3 la arsina (AsH_3), con valencia +3 el óxido de arsénico o anhídrido arsenioso (As_2O_3), arsenito de cobre o verde de Scheele [$\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$] y el cloruro de arsénico (AsCl_3). Dentro de los compuestos que se forman con arsénico actuando con valencia +5 destacan: anhídrido arsénico u óxido de arsénico (As_2O_5). El arseniato de plomo $\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2$ y el arseniato de calcio [$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$] (3).

Los **arsenicales orgánicos** más comunes son el compuesto aromático salvarsán ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{As}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$), el ácido arsanílico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{-AsNO}_3$), los derivados alifáticos trimetilarsina [$\text{As}(\text{CH}_3)_3$] y el ácido dimetilarsínico [$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$] (3).

El **gas arsina** o hidruro de arsénico (AsH_3) es un compuesto inorgánico gaseoso a temperatura ambiente, inflamable y muy tóxico. Es más pesado que el aire, soluble en agua, incoloro, y con un olor suave a ajo, percibido en altas concentraciones (3).



Arsenopirita (FeAs_2)



Oropimente (As_2S_3)



Mispiquel (FeAs)



Cobaltina o esmaltina (CoAsS)

Figura N°1 Algunos de los minerales de arsénico que se encuentra en la naturaleza

El comportamiento ambiental del arsénico está condicionado básicamente por las condiciones rédox y el pH del medio hídrico (3).

En *aguas superficiales* con alto contenido de oxígeno, el arsénico está mayoritariamente disuelto en forma de As (V), siendo la especie predominante ácido arsénico (H_3AsO_4) para $\text{pH} < 6.9$. En cambio, en las *aguas subterráneas* con condiciones reductoras, que están muy localizadas espacialmente, el pH suele estar cerca de la neutralidad y el arsénico está mayoritariamente en su forma más tóxica, As (III), y la especie disuelta dominante es el ácido arsenioso (H_3AsO_3) para $\text{pH} < 9.2$ (3).

Los microorganismos, plantas y animales pueden convertir todos estos compuestos químicos de arsénico inorgánico en compuestos orgánicos (comprometiendo átomos de carbono e hidrógeno) (3).

El arsénico se presenta en forma natural en rocas sedimentarias y rocas volcánicas, y en aguas geotermales. Se presenta en la naturaleza con mayor frecuencia como sulfuro de arsénico (As_2S_3) y arsenopirita (FeAs_2), que se encuentran como impurezas en los depósitos mineros, o como arseniato $[\text{AsO}_4]^{3-}$ y arsenito $[\text{AsO}_3]^{3-}$ en las aguas superficiales y subterráneas (3).

1.3 Toxicidad y efectos en la salud

La toxicidad del arsénico depende de su estado de oxidación y de la dosis suministrada, manifestándose como intoxicación aguda o intoxicación crónica. Afecta muchos órganos del cuerpo humano, entre ellos la piel, tracto respiratorio, sistema cardiovascular, sistema inmune, aparato genitourinario, aparato reproductivo, aparato gastrointestinal y sistema nervioso (4). La dosis letal para seres humanos se ha establecido en 0,02 mg/Kg. Las principales vías de ingreso al organismo en orden de importancia son la digestiva, la inhalatoria y la vía cutánea especialmente tratándose de cloruro de arsénico (AsCl_3) (5).

Existe una dificultad intrínseca en la realización objetiva de los estudios epidemiológicos; por ejemplo, la necesidad de largos tiempos de exposición, las diferencias en las concentraciones de arsénico y la presencia de otros elementos en el agua como selenio (Se), cinc (Zn), antimonio (Sb); y otros factores como la exposición al sol y hábitos alimenticios (6).

El tiempo de residencia en el cuerpo es de unos cuatro días y sólo a través de una larga exposición a la ingestión de arsénico en agua aparecen los primeros efectos, que suelen ser cutáneos (7 y 8). Se estima que los efectos aparecen tras una exposición de 5 a 15 años para dosis de arsénico inorgánico de 0,01 mg/Kg por día y de 6 meses a 3 años para dosis superiores a 0,04 mg/Kg por día. Los efectos sobre la población son desiguales, pero se estima que entre un 5 y un 10% de personas aparecen afectadas después de 10 a 15 años de exposición. Estas lesiones incluyen cambios de pigmentación, afectando tronco y extremidades, queratosis en las palmas de las manos y plantas de los pies. Al menos algunos estadios de la arsenicosis (melanosis) son reversibles cuando el agua con arsénico ha sido substituida por agua sin este elemento (3).

En Argentina, el principal problema de salud pública, producido por la ingesta de dosis variables de arsénico durante largos períodos de tiempo, es el Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico (HACRE). El HACRE está asociado a varios efectos crónicos, entre ellos alteraciones de la piel tales como melanosis, queratosis y cáncer de piel. El tiempo que tarda en manifestarse el HACRE es variable y está relacionado con el estado de salud de la persona, la sensibilidad individual, el estado nutricional, la ingesta diaria, la concentración de arsénico en el agua de consumo y el tiempo de exposición (9).

Otro de los efectos del arsénico en la salud humana, se ha descrito su relación con la aparición de cáncer de vejiga, riñón y pulmón; patologías vasculares de las extremidades inferiores, diabetes, hipertensión arterial y trastornos reproductivos (10).

Las intoxicaciones alimentarias son consecuencia del consumo de alimentos y aguas contaminadas por este elemento. Como los compuestos arsenicales son solubles en el agua, los mariscos pueden contener arsénico orgánico, aunque es importante destacar que estos son menos tóxicos que los inorgánicos y se eliminan más fácilmente del organismo a través de la orina (10).

1.3.1 Tipos de intoxicaciones:

Intoxicación sobreaguda: Se produce por rápida absorción de arsénico en una gran cantidad, se manifiesta una hora posterior a la exposición manifestando un cuadro neurológico paralítico (11).

Intoxicación aguda: Aparece como un cuadro gastrointestinal coleriforme, con vómitos, diarreas e intensos dolores abdominales, fiebre, insomnio, anemia, hepatomegalia, melanosis, alteraciones cardíacas. La pérdida de sensibilidad en el sistema nervioso periférico es el efecto neurológico más frecuente; la sintomatología aparece una a dos semanas después de grandes exposiciones, éste es un estado reversible si se suspende la exposición. Los síntomas de la intoxicación aguda pueden aparecer en minutos o bien muchas horas después de la ingestión (11).

Intoxicación subcrónica o por dosis repetidas: Se manifiestan cuadros irritativos cutáneos eczematoides con melanosis e hiperqueratosis, y mucosas con conjuntivitis, necrosis corneal y la típica perforación del tabique nasal. Aunque también se origina anemia y alteraciones hepáticas y cardiovasculares, con gangrena de extremidades, el cuadro más grave es la neuritis periférica (daño en los nervios periféricos presentando debilidad, entumecimiento y dolor en manos y pies). La lesión hepática característica de la exposición a plazos más largos se manifiesta al principio por ictericia, y puede progresar hacia cirrosis y ascitis (acumulación de líquido seroso en la cavidad peritoneal) (11).

Intoxicación crónica: Produce efectos multisistémicos, tales como: fatiga, gastroenteritis, leucopenia (disminución de los leucocitos en sangre), anemia, elevación de las transaminasas, hipertensión, neuropatía periférica, insuficiencia vascular periférica y líneas de Mees (bandas blancas transversales en las uñas). Asimismo, se han descrito alteraciones cutáneas 3 a 7 años después de comenzar una exposición (hipopigmentación e hiperpigmentación, hiperqueratosis, etc.) y cáncer de pulmón en quienes inhalan crónicamente arsénico (12).

Oncológica: Durante mucho tiempo al arsénico no se relacionó con cáncer, pero actualmente ya se clasifica como un agente carcinógeno por la Internacional Agency for Research on Cancer (IARC) en el grupo A desde 1987. Se tiene información sobre efectos mutagénicos y teratogénicos, que se manifiesta por abortos espontáneos, muerte fetal y malformaciones. Además, hay riesgo de vejez prematura, esterilidad y transmisión hereditaria de malformaciones (13).

Determinación en seres vivos: Los mejores indicadores biológicos para la cuantificación de arsénico en orden de importancia son orina, sangre, pelo y uñas. Una vez que ingresa el arsénico por vía digestiva, inhalada o cutánea, permanece brevemente en la sangre para distribuirse mayormente en hígado, riñones y tracto

digestivo, pero una porción del arsénico es eliminada por la orina en forma inorgánica (14).

1.4 Situación en el mundo

1.4.1 El agua en el mundo

Si bien el mundo se lo conoce como planeta Tierra, como se representa en la figura N°2, las tres cuarta partes de su superficie está cubierta por agua, el 97% es salada encontrándose en mares y océanos, siendo inútil para el consumo humano y agrícola, sólo el 3% del agua es dulce, donde el 0,999 % se encuentra bajo tierra (acuíferos), otro 2% se encuentra en estado sólido, en glaciares y casquetes polares y sólo 0,001% se encuentra en ríos, lagos y vertientes (15).

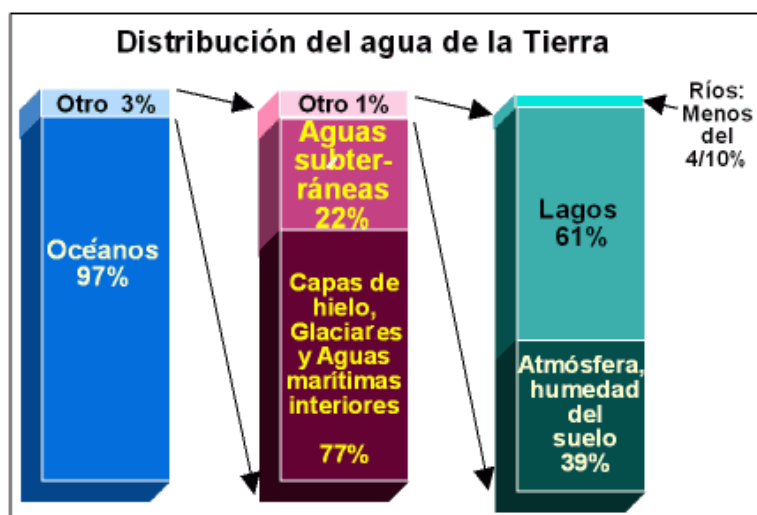


Figura N°2 Distribución de agua en el mundo

Fuente: Servicio Geológico de Estados Unidos (15).

El agua dulce es uno de los problemas más críticos de los recursos naturales que enfrenta la humanidad. Año a año la población mundial se va expandiendo rápidamente, pero la tierra no tiene más agua ahora, comparando con el recurso agua de dos mil años atrás, cuando estaba habitada por menos del 3% de la población actual (16).

Más allá del impacto del crecimiento de la población, la demanda de agua dulce ha estado aumentando en respuesta al desarrollo industrial, la dependencia creciente en la agricultura de regadío, la urbanización masiva y los niveles de vida más altos. En

estos últimos cien años, mientras la población mundial se ha triplicado, la extracción de agua ha aumentado más de seis veces (17).

1.4.2 El agua como derecho humano

En el año 2010, a través de la Resolución 64/292, la Asamblea General de las Naciones Unidas reconoció el derecho humano al agua potable y al saneamiento. La Resolución exhorta a los estados y organizaciones internacionales a proporcionar recursos financieros, a propiciar la capacitación y la transferencia de tecnología para ayudar a los países, en particular a los países en vías de desarrollo, a proporcionar un suministro de agua potable y saneamiento saludable, limpio, accesible para todos. El acceso al agua debe ser considerado como un derecho básico, individual y colectivamente inalienable (18).

1.4.3 El arsénico en el agua

Se han descrito zonas endémicas de arsenicismo hídrico en Bangladesh, Taiwán, Mongolia, Norte de China, Vietnam, Chile, Argentina, México y muchos lugares de Estados Unidos de Norteamérica, particularmente en la parte sur (19). En la tabla N°1 se presentan las concentraciones promedio de arsénico encontradas en las mencionadas zonas y en la figura N°3 como se distribuye el arsénico en el mundo.

Tabla N°1 Concentraciones promedio de As en agua encontradas en diferentes áreas del mundo.

Fuente: DW-Deutsche Welle (19).

ZONA	CONCENTRACIÓN As en agua (mg/L)
Bangladesh	0,025
Taiwán	0,001 - 0,018
Mongolia	0,024
Norte de China	0,004 - 0,012
Vietnam	0,030
Chile	0,001 - 0,010
Argentina	0,053
Estados Unidos de Norteamérica	0,026
México	0,003 - 0,0062

La ONU menciona que los países más afectados de Europa son: Hungría, Serbia y Croacia. En Bangladesh (Asia del Sur) unos 35 millones de personas consumen agua con altos índices de arsénico, se calcula que existen 1,5 millones de casos de lesiones

cutáneas relacionadas con la presencia de arsénico en el agua potable. En China, India y Tailandia la situación es también precaria. En América Latina el arsénico también causa enfermedades, Argentina, Chile y México son los países en los cuales se han encontrado aguas subterráneas contaminadas con arsénico (18).

La contaminación del agua causada por la industria en Estados Unidos es generada, especialmente, por la producción industrial de cobre, plomo y zinc. Y, en todo el mundo, por el uso indiscriminado de insecticidas en la agricultura (19).



Figura N°3 Distribución del arsénico en el mundo

Fuente: Smedley, P., Kinniburgh, D (3).

1.5 Situación en el país

La extensión geográfica del área afectada en Argentina es mucho más grande de lo que inicialmente se pensaba, afectando de forma generalizada a la Llanura Chaco-Pampeana, áreas transicionales hacia la Cordillera de los Andes y la propia Cordillera (9).

En la ciudad de Bell Ville, Provincia de Córdoba, fue donde primero se describió el problema del arsenicismo en Argentina, era conocida como la *enfermedad de Bell Ville*, con síntomas tales como lesiones de la piel y cáncer de vejiga y uretra. Córdoba

es la provincia más estudiada y los trabajos realizados han confirmado la gran extensión del área afectada con concentraciones de arsénico en agua $>0,05$ mg/L y áreas limítrofes de San Luis y La Pampa (20). En el norte de la provincia de La Pampa también se ha confirmado la elevada concentración de arsénico en el agua, llegando a superar los 5 mg/L de arsénico, mientras que la media es de 0,15 mg/L (3).

En Argentina, existen grandes regiones que, por sus características edafoclimáticas, poseen excelentes aptitudes agropecuarias, sin embargo, sufren limitaciones de desarrollo debido a la disponibilidad de agua y la calidad del recurso hídrico disponible. La región afectada, es una de las más extensas del mundo y como se puede observar en la figura N°4, abarca las provincias de Córdoba, La Pampa, Santiago del Estero, San Luis, Santa Fe, Buenos Aires, Chaco, Salta, Jujuy, Catamarca, Tucumán, San Juan y Mendoza. En la provincia de Buenos Aires también se han localizado aguas subterráneas que presentan concentraciones $>0,05$ mg/L, aunque no suelen superar los 0,1 mg/L (9).

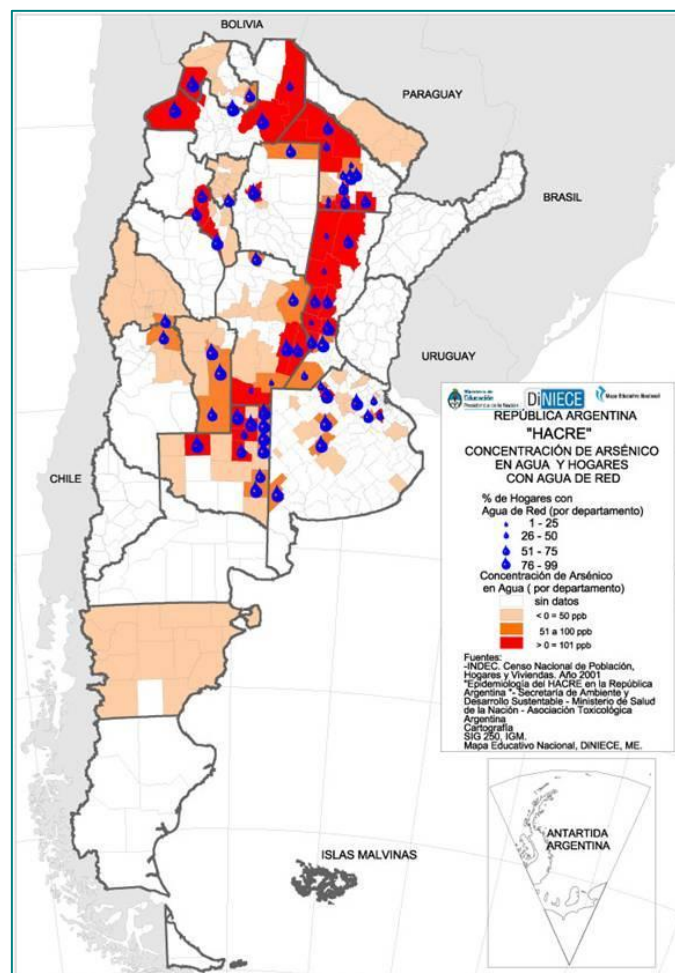


Figura N°4 Distribución del As en Argentina

Fuente: Ministerio de educación, cultura, ciencia y tecnología (23).

1.5.1 Diferencias de las concentraciones de arsénico en aguas subterráneas y superficiales

En **aguas superficiales** los niveles de arsénico informados por distintos autores son, en general, menores que los reportados en agua subterránea. En ríos y lagos, el valor promedio de concentración de arsénico informado bibliográficamente en general es inferior a 0,008 mg/L, aunque puede variar dependiendo de factores como: **recarga** (superficial y subterránea), **drenaje de zonas mineralizadas**, **clima**, **actividad minera y vertidos urbanos o industriales**. En la Cuenca del Plata (ríos Uruguay, Iguazú, Paraná y de la Plata) la concentración de arsénico informada está entre 0,01 y 0,017 mg/L (INA, 2000). Las concentraciones elevadas de As en agua de ríos son poco frecuentes y en general se restringen a cuencas de La Puna. En este ámbito el arsénico está mayoritariamente disuelto en forma de especies con As (V), y el pH es neutro o tiende a la alcalinidad (3).

En **aguas subterráneas** existe gran variabilidad de concentración de arsénico y se distribuyen en una amplia zona del país. La fuente principal de arsénico en el agua son los sedimentos loésicos (arcillosos de origen eólico) representados por el vidrio, minerales y fragmentos líticos volcánicos, y su presencia en solución se debe a procesos de disolución e intercambio de iones. En condiciones reductoras, que están muy localizadas espacialmente, el pH suele estar cerca de la neutralidad y el arsénico está mayoritariamente en su forma más tóxica, As (III) (3).

1.6 Situación en la Provincia de Mendoza

La problemática del arsénico en el agua para consumo humano es una realidad en algunas zonas de Lavalle, Santa Rosa, La Paz y Malargüe. Las causas son en su mayoría naturales y están relacionadas con el volcanismo. Durante la génesis de la Cordillera de los Andes las cenizas volcánicas, ricas en arsénico, se esparcieron a lo largo del territorio contaminando el agua con la actividad hidrotermal asociada de la Cordillera de los Andes. Además, existen aguas contaminadas por actividades realizadas por el hombre: minería, fundiciones, herbicidas y plaguicidas que contienen arsénico (24).

En el Departamento de Lavalle el agua de perforación contiene arsénico por la saturación de las napas, según estudios que realizó el Ente Provincial de Agua y Saneamiento (EPAS). Estos análisis arrojaron valores ligeramente superiores a los

aceptados por las normativas, por lo que se comenzaron a buscar mecanismos para estar dentro de los estándares permitidos (25).

En la figura N°5 se presentan las concentraciones de este elemento en el Departamento de Lavalle, observando que varían desde 0,01 mg/L al sur hasta 0,22 mg/L al noreste y noroeste (23).

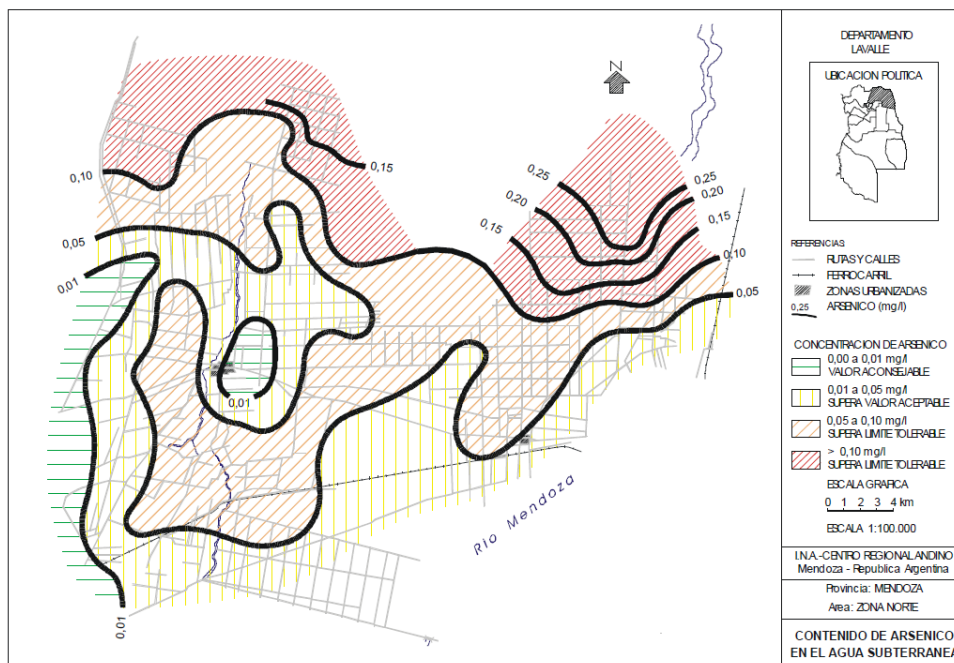


Figura N°5 Contenido de As en el agua subterránea del Noroeste de Mendoza
Fuente: Bocanegra, O., Bocanegra, E., Álvarez, A. (24).

En el Proyecto de Plan de Ordenamiento Territorial de la Provincia de Mendoza se menciona: “La presencia de alta cantidad de arsénico en el agua que la mayoría de la población de Lavalle consume, debería ser una gran preocupación para el gobierno municipal. La concentración de este metal en el territorio pasa el límite establecido por la OMS” (25).

1.7 Métodos de Remediación o remoción de arsénico en el agua

Existen varias tecnologías para remover arsénico del agua con eficiencias que van desde 70 hasta 99%. En pequeños sistemas pueden aplicarse el **intercambio iónico**, **alúmina activada**, **ósmosis inversa**, **nanofiltración** y **electrodialisis inversa**. Las tecnologías más comunes son: **arena recubierta con óxidos de hierro**, **hidróxido férrico granular**, **empaques de hierro**, **hierro modificado con azufre**, **filtración con zeolita**, **adición de hierro con filtración directa** y **remoción convencional de**

hierro y manganeso. En la mayoría de los casos la eficiencia del proceso elegido depende de la concentración inicial, estado de oxidación del arsénico y el pH (13).

A continuación, se describen algunos métodos para remover arsénico:

1.7.1 Oxidación/Reducción: Mediante este proceso se oxida el arsenito $[\text{AsO}_3]^{3-}$ a arseniato $[\text{AsO}_4]^{3-}$ para mejorar su remoción en procesos complementarios. Se puede usar cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2), ozono (O_3) y permanganato de potasio (KMnO_4). La oxidación catalítica del As (III) es posible en presencia de óxido de cobre (CuO), carbón activado y radiación UV. Uno de los inconvenientes de este proceso es el tiempo de reacción (13).

El INTI desarrolló un dispositivo rural (Figura N°6) para la remoción de arsénico en agua de bebida de consumo humano donde se realiza una oxidación con hipoclorito de sodio (NaClO), posteriormente coagulación con cloruro férrico (FeCl_3) o sulfato de aluminio $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ y filtración con filtro de arena. Tiene una capacidad de producción de 30 litros/ batch con una duración de 120 minutos (10).



Figura N°6 Dispositivo de abatimiento de arsénico (10)

1.7.2 Separación sólido - líquido: Los procesos de precipitación, co-precipitación, adsorción e intercambio iónico pueden transferir el arsénico de la fase disuelta a la fase sólida. En algunos casos el sólido que provee la superficie de adsorción es grande y fijo, por ejemplo, granos de resina de intercambio iónico, por lo cual se requiere una separación adicional. Los sólidos formados in situ (a través de precipitación o coagulación) deben separarse del agua por sedimentación o filtración (13).

- *Precipitación:* El arsénico disuelto es transformado en un sólido de baja solubilidad y removido por sedimentación y filtración, por ejemplo, la precipitación del arseniato de calcio $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$; también durante la coagulación y floculación pueden co-precipitar algunos compuestos disueltos como el arsénico, para luego ser removidos por filtración (13).
- *Adsorción e intercambio iónico:* Diversos materiales sólidos incluidos flóculos de hidróxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_2$ o aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ pueden adsorber el arsénico por un mecanismo de adsorción de las superficies y de esta manera ser removidos del agua (13).

Una de las plantas más importantes con esta metodología como se puede ver en la figura N°7, se encuentra en la localidad de Carlos Casares, en la Provincia de Buenos Aires (26).



Figura N°7 Decantadores de la planta de abatimiento de arsénico Carlos Casares (Provincia de Buenos Aires)
Fuente: Aguas Bonaerenses (26).

- *Adsorción con óxido de hierro y aluminio:* Se hace pasar el agua contaminada por una columna donde se encuentran los óxidos de hierro (Fe_nO_m) en suspensión, y luego se pasa por un filtro. Utilizando 100 mg de óxidos de hierro, regulando las condiciones de pH y temperatura, se tiene una remoción de alrededor del 80% (27). En la figura N°8 se puede ver como se aplica dicha metodología con bajos recursos tanto humanos como materiales.



Figura N°8 Huachichocana, poblado de la Quebrada de Huamahuaca tratando el agua en tanques mediante el método de adsorción
Fuente: COFECyT (28).

- *Técnicas electroquímicas:* Se trata el agua cruda con hipoclorito de sodio (NaClO) y se pasa por un reactor que es un caño relleno de hierro finamente dividido (hierro para construcción, viruta de hierro) donde se produce un barro de hidróxido de hierro $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que atrae al arsénico y queda fuertemente unido a él. La turbidez posteriormente pasa por un filtro de arena donde es retenido y queda el agua purificada. Hay de distintos tamaños de capacidad desde 30 litros (para el consumo de aproximadamente 10 personas) a 1000 litros. En el Departamento de Lavalle se ha dado capacitación en los establecimientos educativos para la fabricación y uso de estas plantas de tratamiento, como muestra la figura N°9 (22).



Figura N°9 Equipo de abatimiento de As en la escuela San José de Lavalle
Fuente: Diario El Sol (22).

- *Ósmosis inversa*: Se hace pasar el agua de alimentación tangencialmente a una membrana semipermeable que no deja pasar ninguna sustancia disuelta, incluyendo el arsénico. El agua que atraviesa la membrana, forzada por una presión elevada, queda purificada. La técnica es muy poderosa, pero tiene limitaciones muy importantes. En primer lugar, el volumen del agua de rechazo es muy grande, el proceso es ineficaz para aguas de alta salinidad, y las membranas pueden deteriorarse por depósitos y por biofouling (acumulación de microorganismos indeseables, como bacterias, hongos, diatomeas, algas, plantas o animales, que se adhieren a las superficies obstruidas o degradadas). El sistema requiere de elevadas presiones, típicamente entre 10 y 20 bar y este requerimiento implica un consumo energético importante. En las provincias de La Pampa y Santiago del Estero se instalaron estos sistemas, Figura N°10 y 11 (13).



Figura N°10 Equipo comercial de ósmosis inversa

Fuente: Castro, M., Wong, M. (13).

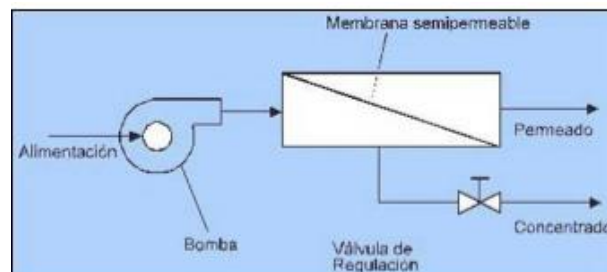


Figura N°11 Esquema del proceso de ósmosis inversa

Fuente: Castro, M., Wong, M. (13).

1.7.3 Ablandamiento con cal: El ablandamiento con cal es un proceso similar a la coagulación con sales metálicas. La cal o hidróxido de calcio Ca(OH)_2 se hidroliza

y reacciona con el ácido carbónico (H_2CO_3) para formar carbonato de calcio (CaCO_3), el cual actúa como el agente adsorbente en la remoción de arsénico. Este proceso es típicamente usado solo con aguas muy duras y con tratamiento a pH en el rango de 10 a 12. Esta técnica no es apropiada para sistemas pequeños debido al alto costo (13).

1.7.4 Coagulación/ adsorción: es dificultoso remover As (III) por coagulación, se requiere de su oxidación a As (V). En rangos de pH alto y bajo, la eficiencia de este método disminuye significativamente. Para asegurar la remoción del arsénico, un paso importante es la filtración (ej. uso de filtros de arena). El sulfato de aluminio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] es el coagulante más usado en el tratamiento del agua debido a su bajo costo y manejo relativamente sencillo, aunque también se usan otros productos como el sulfato ferroso y férrico (FeSO_4 y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), cloruro férrico (FeCl_3) o carbonato de magnesio (MgCO_3). Una planta como la figura N°12 opera en Villa Cañás, Provincia de Santa Fe (13).



Figura N°12 Planta de abatimiento de arsénico en Villa Cañás, Santa Fe

Fuente: Castro, M., Wong, M. (13).

1.7.5 Fitotecnologías: Se utilizan plantas acuáticas como biorremediadoras. Se ha investigado con las especies de *Vallisneria gigantea*, conocida como “cinta americana” muy usada en peceras domésticas, y *Azolla filiculoides* o “helecho de agua”. La especie de planta acuática *Vallisneria gigantea* (Figura N°13) permitió eliminar entre un 14% y 17% de 2 mg/L de arsénico en agua. Este resultado mostró que no ocurría lo mismo en el mundo acuático que en el terrestre. Los helechos en la tierra suelen ser buenos acumuladores de arsénico, pero no ocurrió así en los acuáticos (29).



Figura N°13 *Vallisneria gigantea*, planta acuática usada como biorremediadora
Fuente: Nexciencia (29).

Una vez que la planta absorbe el contaminante se analiza cuál es la vía más conveniente para separar definitivamente el tóxico del medio ambiente, procediéndose generalmente a una incineración controlada de las plantas y evitando el potencial riesgo de que el contaminante entre en la cadena alimentaria. La remediación con estos ejemplares de plantas muy conocidas en el país, tiene la ventaja de su bajo costo, la facilidad de aplicación y constituye una alternativa interesante en la mejora del medio ambiente (29).

Se debe decidir si se opta por un abastecimiento alternativo de agua con bajo contenido en arsénico o por algún tratamiento que minimice la concentración de arsénico en el agua. En el caso de que no haya otro remedio que tratar el agua, se puede optar por alguna de las soluciones mencionadas. En las plantas de tratamiento de agua potable convencionales los procesos que se aplican son básicamente los de **oxidación, coagulación-floculación, filtración y post-cloración** (9).

Es también interesante mencionar un desarrollo de la Universidad Nacional de La Plata, que usa **arcillas naturales** de la zona de Tandil para remover muy eficientemente el arsénico. Esas arcillas contienen altos niveles de hierro, que aparentemente favorece la remoción. La Provincia de Buenos Aires, por convenio entre la Comisión de Investigaciones de la Provincia de Buenos Aires y el Ministerio de Infraestructura está montando un laboratorio de referencia en el Instituto de Hidrología de Llanuras (IHLLA), de la Universidad Nacional del Centro, en el distrito de Azul, para medir con exactitud los niveles de arsénico y validar las diversas tecnologías propuestas para su abatimiento (30).

1.8 Normativas aplicables

- *Organización Mundial de la Salud (OMS)*: El documento Guía para la Calidad del Agua Potable, en el primer apéndice a la Tercera Edición, Volumen 1, establece como recomendación un valor máximo de arsénico en agua de consumo de 0,01 mg/L, debido a que considera que es una sustancia química de origen natural cuya presencia en el agua de consumo puede afectar a la salud (31).
- *Codex Alimentarius*: La Norma para las aguas minerales naturales (CXS 234-1999) y indica que el agua mineral natural embotellada no deberá contener cantidades superiores a 0,01 mg/L de arsénico y se debe determinar según Criterios aplicable to health-related substances in the Standard for Natural Mineral Waters (CXS 108-1981) (32).
- *Unión Europea (UE)*, Directiva 98/83/CE del Consejo, de 3 de noviembre de 1998, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano (DO L 330 de 5.12.1998, p. 32) en el Anexo I, Parámetros y valores paramétricos, indica un máximo permitido de 0,01 mg/L (33).
- *Agencia Ambiental de Estados Unidos (USEPA)*, National Primary Drinking Water Regulations, EPA-816-K-02-018 (2002) Quick reference guide Inorganic Chemicals, Stage 1 and 2, da como parámetro 0,01 mg/L de arsénico (34).
- *Código Alimentario Argentino (CAA)*: establece en su artículo 982, el límite máximo de arsénico en agua potable entendiendo a ésta como aquella que es apta para la alimentación y uso doméstico y no deberá contener sustancias o cuerpos extraños de origen biológico, orgánico, inorgánico o radiactivo en tenores tales que la hagan peligrosa para la salud. Deberá presentar sabor agradable y ser prácticamente incolora, inodora, límpida y transparente. El agua potable de uso domiciliario es el agua proveniente de un suministro público, de un pozo o de otra fuente, ubicada en los reservorios o depósitos domiciliarios. Para el arsénico establece un valor máximo de 0,01 mg/L, pero por Resolución Conjunta SPReI N° 34/2012 y SAGyP N° 50/2012 se prorrogó el plazo de cinco años previsto para alcanzar el valor de 0,01 mg/L de arsénico (que vencía en 2012) hasta contar con los resultados del estudio “Hidroarsenicismo y Saneamiento Básico en la República Argentina – Estudios

básicos para el establecimiento de criterios y prioridades sanitarias en cobertura y calidad de aguas” cuyos términos fueron elaborados por la Subsecretaría de Recursos Hídricos del Ministerio de Planificación Federal (35).

1.9 Metodologías analíticas para la determinación de arsénico en agua

Existe una amplia variedad de metodologías de análisis de diferente complejidad para la determinación de arsénico en muestras de aguas para consumo humano, a continuación, se detallan las técnicas de análisis de mayor relevancia y más frecuentemente utilizadas.

1.9.1 Espectrofotometría ultravioleta – visible (UV-Vis)

Es una metodología comúnmente utilizada para la determinación de arsénico en agua, basada en reacciones colorimétricas que involucran selectivamente As (III) o As (V), donde hay dos alternativas del método:

Método de Gutzeit: es un método clásico para la determinación de arsénico, donde se genera gas arsina (AsH_3) por reducción del arsénico en condiciones ácidas (HCl) por adición de polvo de cinc (Zn) y cuantificación de la arsina por atrapamiento, en solución de dietilditiocarbamato de plata (AgDDTC) o en papel impregnado con bromuro de mercurio (HgBr_2). Se puede llegar a un límite de detección de 0,1 mg/L (42).

Método del azul de molibdeno: es una variante del método anterior, basado en la formación de un complejo arsenicomolibdico de color azul, entre el arseniato $[\text{AsO}_4]^{3-}$ y el molibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ en presencia de un reductor. Es el método oficial de la AOAC (Asociación Oficial de Químicos Analíticos) para la determinación de arsénico en plantas, alimentos y aguas. Es un método con mayor sensibilidad y exactitud que el descrito anteriormente, pudiendo llegar a límites de detección de 0,01 mg/L (42).

Ventajas: son metodologías simples, accesible y económicas, que pueden aplicarse a la detección de arsénico inorgánico o total (inorgánico + orgánico) en el caso de que se incluya, en forma previa, una mineralización de la materia orgánica.

Desventajas: son menos sensibles que otras técnicas y requieren largos tiempos de análisis.

1.9.2 Absorción atómica-generación de hidruros (AAS-HG)

Se basa en la reacción del arsénico con un agente reductor, borohidruro de sodio (NaBH_4) en solución ácida, y su generación como gas arsina (AsH_3) permite que sean transferidos a una celda de cuarzo calentada a 900°C donde se produce la disociación y atomización de los mismos. El límite de detección está entre $0,0001 \text{ mg/L}$ (con sistema de pre-concentración) y $0,01 \text{ mg/L}$ (en condiciones normales) (42).

Ventajas: mayor sensibilidad, maximización de la eficiencia en la introducción del analito en el atomizador, mejor selectividad.

Desventajas: complejidad media, requiere instrumentación de costo medio.

1.9.3 Absorción atómica con horno de grafito (AAS-GF)

Basado en la absorción de luz por parte de un elemento en estado atómico. La longitud de onda a la cual la luz es absorbida es específica de cada elemento. Se mide la atenuación de la intensidad de la luz como resultado de la absorción, siendo la cantidad de radiación absorbida proporcional a la cantidad de átomos del elemento presente. Se obtienen límites de detección de $0,001 \text{ mg/L}$ (42).

Ventajas: buena sensibilidad, se trabaja con volúmenes pequeños de muestras.

Desventajas: mayor número de interferencias y complejidad media.

Otras metodologías: Se pueden citar otras metodologías tales como: **técnicas de acoplamiento** entre ellas la **cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)**, **técnicas electroquímicas y espectroscopía con rayos X**.

La elección del **Método espectrométrico por ICP** en esta investigación, frente a otros métodos existentes, se realizó en base a las características y **ventajas** que ofrece en relación con éstos, las cuales se detallan a continuación:

- **Fiabilidad:** cobertura de longitud de onda continua que ofrece la posibilidad de seleccionar múltiples longitudes de onda de un elemento dado, ampliando así el rango dinámico y evitar interferencias, que le da la máxima confianza en sus resultados.
- **Productividad:** rápida puesta en marcha del equipo, alto rendimiento y productividad de lectura de muestras.
- **Robustez:** gracias al plasma asegura resultados fiables y reproducibles, incluso con matrices complejas.
- **Rentabilidad:** optimización en los tiempos de medición, posee un sistema óptico que necesita menos de purga, y un sistema de radiofrecuencia eficaz con un plasma a un menor flujo de argón garantiza menores costos de operación.
- **Software de fácil uso e interfaz gráfica,** con asistentes y herramientas multimedia integrales, corrección de fondo, ajuste de curvas automatizado y optimización del hardware automático.
- **Menor interferencia entre elementos** debido a las altas temperaturas (5500-7500°C) que tiene el equipo.
- **Análisis multi-elemento de muestras pequeñas,** ya que se pueden registrar simultáneamente espectros para muchos elementos.

Como **desventaja** de estos métodos, se puede decir que requiere equipamiento muy costoso, instalaciones especiales y una extensa capacitación de los analistas.

Por lo que al momento de la elección de una técnica analítica adecuada se debe tener en cuenta:

- Características de las muestras a analizar.
- Cantidad de muestras a determinar.
- Tipos de los problemas analíticos a resolver.
- El límite de detección deseado dependiendo de los valores máximos legales permitidos.
- Costo del equipamiento.
- Competencia del analista, entre otros.

1.10 Hipótesis y Objetivos

1.10.1 Hipótesis

La **hipótesis nula** H_0 plantea que no existe diferencia significativa entre los resultados de ambos métodos (ICP-OES e ICP-MS).

La **hipótesis alternativa** H_1 propone que existen diferencias significativas entre los resultados de ambos métodos de análisis (ICP-OES e ICP-MS).

1.10.2 Objetivo general

- Comparar el método ICP-OES (Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo) con el método ICP-MS (Espectrometría de Masas por Plasma de Acoplamiento Inductivo) para determinar arsénico en agua.

1.10.3 Objetivos particulares

- Determinar el contenido de arsénico en muestras de agua con el método ICP-OES (Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo) y con el método ICP-MS (Espectrometría de Masas por Plasma de Acoplamiento Inductivo).
- Utilizar el método ICP-OES (Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo) y el método ICP-MS (Espectrometría de Masas por Plasma de Acoplamiento Inductivo) con el fin de realizar controles cruzados y confirmar valores, como parte del control de calidad.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIALES

2.1.1 Toma de muestras

El área comprendida para el presente estudio corresponde a la Provincia de Mendoza. La toma de las muestras se realizó en el Departamento de Lavalle, departamento ubicado al Norte de la provincia y que limita: al Norte con la Provincia de San Juan, al Este con la Provincia de San Luis, al Oeste con el Departamento de Las Heras y al Sur con los Departamentos de Santa Rosa, La Paz, San Martín, Maipú y Guaymallén. (Figura N°14)

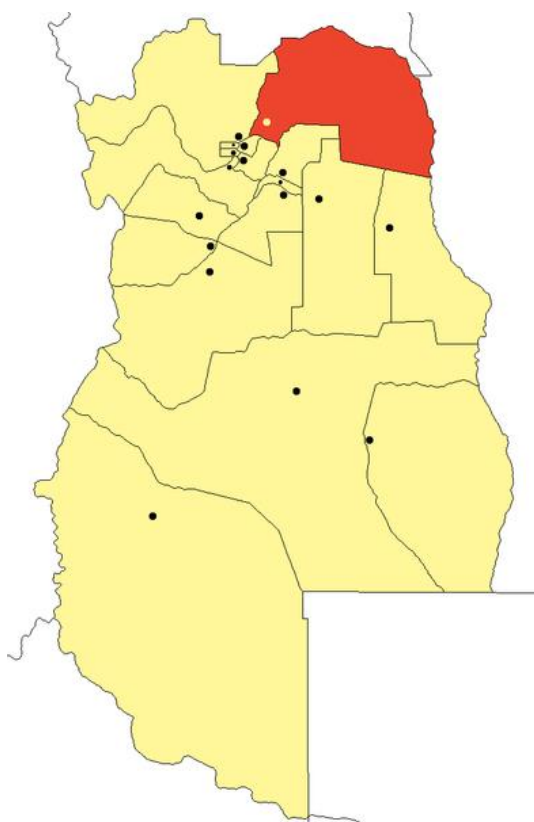


Figura N°14 Ubicación del Departamento de Lavalle (marcado en rojo) dentro de la Provincia de Mendoza

Fuente: Wikipedia (36).

Se recolectaron 30 muestras de agua de pozo en cinco zonas del Departamento de Lavalle, que se encuentran marcadas las en la figura N°15:

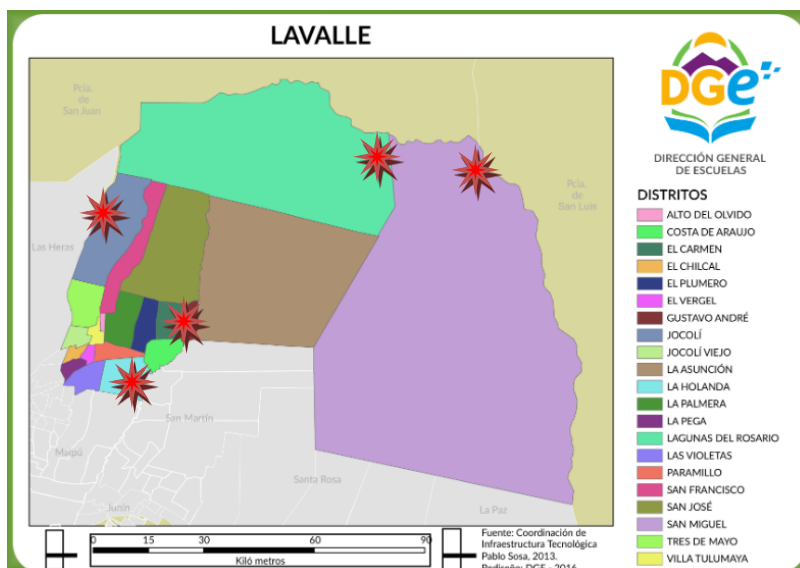


Figura N°15 Departamento de Lavalle con los sitios de muestreos
Fuente: Dirección General de Escuelas (37).

Se tomaron 6 muestras en cada zona para obtener un total de 30 muestras. Los distritos muestreados fueron: Costa de Araujo, Gustavo André, Jocolí, San Miguel de los Sauces (El Retamo) y Lagunas del Rosario.

En cada muestra se recolectó un volumen de aproximadamente un litro, en recipientes plásticos color caramelo - figura N°16 - previamente enjuagados con agua destilada y con el agua a muestrear, cerrados, sin dejar cámara de aire. Las muestras se conservaron refrigeradas, evitando el contacto con la luz solar hasta su llegada al laboratorio. Las mismas fueron acidificadas para preservar el analito (arsénico) en solución, con ácido nítrico al 0,2% v/v luego de la recolección.



Figura N°16 Envase donde se realizó el muestreo

2.1.2 Preparación de las muestras

En un tubo de ensayo plástico graduado a 10 ml, se colocó 9,5 ml de muestra de agua homogeneizada, se le agregó 0,5 ml de escandio como patrón interno, y se enrasó con agua destilada. Luego se agregó dos gotas de ácido nítrico concentrado, se agitó y tapó con film plástico para evitar contaminación o evaporación, tal como se ve en la figura N°17.



Figura N°17 Fotografía de gradilla con las muestras de agua preparadas con el patrón interno de escandio y con ácido nítrico

2.1.3 Equipamiento

Los equipos utilizados fueron ICP-OES, Espectrómetro de Emisión Óptica por Plasma de Acoplamiento Inductivo, del inglés *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry* e ICP-MS, espectrómetro de masas con fuente de plasma inductivo del inglés *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*. Ambos son equipos de alta tecnología, ofrecen gran sensibilidad para la determinación de trazas de metales; alto rendimiento, velocidad y fiabilidad en los resultados, proporcionando funciones de automatización y facilidad de uso (42).

2.2 MÉTODOS

El método espectrométrico es utilizado para la determinación de micro cantidades de arsénico en matrices de agua, basándose en las normas EPA (Agencia de Protección

Ambiental de Estados Unidos) y las guías del Standard Methods, detalladas a continuación:

- EPA, Method 200.7 - Determination of metals and trace elements in water and wastes by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (38).
- EPA, Method 200.8 - Determination of trace elements in waters and wastes by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (39).
- SM, capítulo 3120 Metals by Plasma Emission Spectroscopy (40).
- SM, capítulo 3125 Metals by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy (41).

2.2.1 Método ICP-OES

2.2.1.1 Fundamento teórico

Se basa en la producción y detección de espectros de línea emitidos durante el proceso de des-excitación de electrones que sufren transiciones entre niveles excitados superiores y niveles excitados inferiores (ver figura N°18). Cuando un elemento químico en forma gaseosa o de vapor recibe energía por el plasma, sus electrones ubicados en orbitales externos pasan de niveles fundamentales (de menor energía) a niveles excitados (de mayor energía). Inmediatamente los electrones excitados regresan a su estado fundamental emitiendo la energía primeramente absorbida. Esos electrones pertenecen a las órbitas externas de los átomos y se llaman electrones ópticos. Los espectros de líneas son específicos de cada elemento y la adecuada selección de una línea y su aislamiento por medio de un sistema dispersivo permite verificar la presencia del elemento y por la intensidad determinar la concentración del elemento en la muestra (44).

El ICP-OES, como podemos ver en el esquema de la figura N°20, consiste en una fuente de radiación, un sistema de introducción de la muestra, un sistema óptico, un detector y la correspondiente electrónica para adquisición, procesamiento y edición de resultados (42).

Para el caso específico del arsénico, la des-excitación del metaloide produce, entre otras, dos líneas del átomo, medianamente sensibles, localizadas en el UV lejano (188,979 y 193,696 nm), la primera de las cuales no presenta prácticamente interferencias espectrales. Los espectros obtenidos permiten identificar al arsénico a través de su longitud de onda y, mediante la integración del área bajo la curva

correspondiente a cada línea espectral, la concentración de arsénico soluble presente en el agua (42).

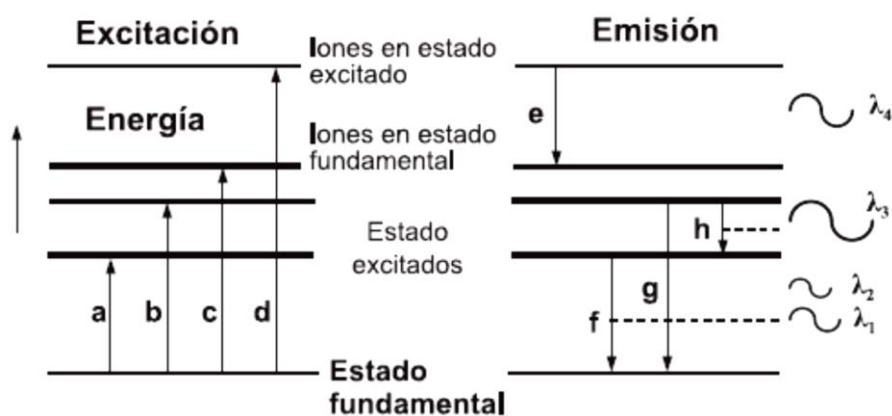


Figura N°18 Diagrama de niveles de energía que representa las transiciones, donde a y b: representan excitación, c: ionización, d: ionización/ excitación, e: emisión de la especie iónica y f,g y h: emisiones ópticas. Fuente: Iberoarsen-Cyted (42).

2.2.1.2 Equipos y herramientas

- Equipo ICP-OES (Figura N°19)
 - Marca: Agilent
 - Modelo: 725-ES
 - Serie: MY14220002
- Autosampler o automuestreador
 - Marca: CETAC
 - Modelo: ASX-520 HS
 - Serie: 100901A520HS
- Computadora con Software: ICP Expert II - 4.1.
- Pipetas aforadas certificadas
- Matraces aforados certificados
- Vasos de precipitados
- Micropipeta automática marca Eppendorf calibrada
- Tips de polipropileno para las micropipetas



Figura N°19 ICP-OES (Agilent)

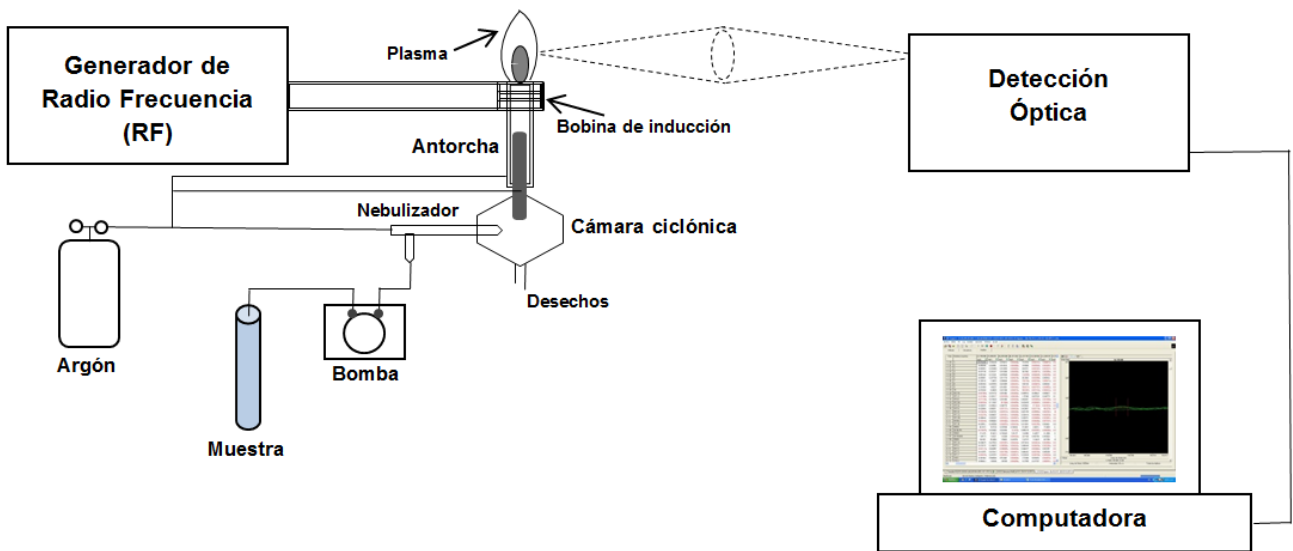


Figura N°20 Diagrama del ICP-OES

2.2.1.3 Reactivos

- Gas argón: funciona como vehículo de la muestra, formador del plasma ionizado y ambientador del sistema óptico.
- Material de referencia certificado (1:10), marca SCP SCIENCE, lote: SC0242781, (arsénico 0,0840 mg/L).
- Estándar certificado multi-elementos, marca Alfa Aesar, lote: 2223, As: 1000 mg/L.
- Estándares de calibración: los elementos componentes de cada juego de estándares no son interferentes entre sí.
- Solución de patrón interno de escandio de 10000 mg/L, marca: Accustandard, lote: 211015021: es compuesto de naturaleza similar al analito a determinar, pero que no está presente en la muestra.
- Calibración inicial de control (QC-ICC): esta solución está preparada con una concentración conocida y parametrizada con cada elemento (solución patrón) para tener una lectura clara de cada elemento y así poder determinar la deriva del equipo durante el tiempo en que se realizaron las mediciones.
- Control de verificación de calibración (QC-CCV): es la misma solución del ICC usada para control.
- Interferencias: son soluciones con concentraciones conocidas y se utilizan para calcular la interferencia producida en algunos elementos.
- Solución de enjuague: es una solución de agua regia al 40%: preparada con 10% ácido nítrico, 30% ácido clorhídrico y 60% de agua destilada.
- Solución de calibración de longitud de onda (wavelength calibration): preparada con una solución patrón y diluida al 10% con ácido nítrico.
- Ácido nítrico concentrado calidad PA.
- Agua bidestilada o ultrapura.

2.2.1.4 Procedimiento

Se procedió a la verificación del sistema de mangueras: muestreador, nebulizador, cámara ciclónica, bomba peristáltica y antorcha.

Luego se controlaron las condiciones de limpieza de la antorcha, del nebulizador y del conjunto de la cámara ciclónica y tubo de transferencia. Posteriormente se encendió el extractor de aire, el cooler (20°C), la fuente de la RF (radiofrecuencia), el autosampler y el equipo propiamente dicho.

Se encendió la computadora y abrió el software del equipo y desde allí se encendió el plasma, donde la bomba peristáltica comienza a funcionar y comienza a aspirar solución de lavado dejando estabilizar durante 40 a 60 minutos.

Se procedió al lavado del sistema con agua bidestilada o ultrapura y se realizó el barrido cero (o dark current scan).

Posteriormente se lavó el sistema con solución de calibración de longitud de onda (wavelength calibration) donde el equipo realizó la calibración de la longitud de onda automáticamente. A continuación, se hizo la alineación de la antorcha (torch alignment) donde el equipo comenzó a realizar una curva (Figura N°21) mediante lecturas en diferentes zonas del plasma determinando el punto de mayor intensidad.

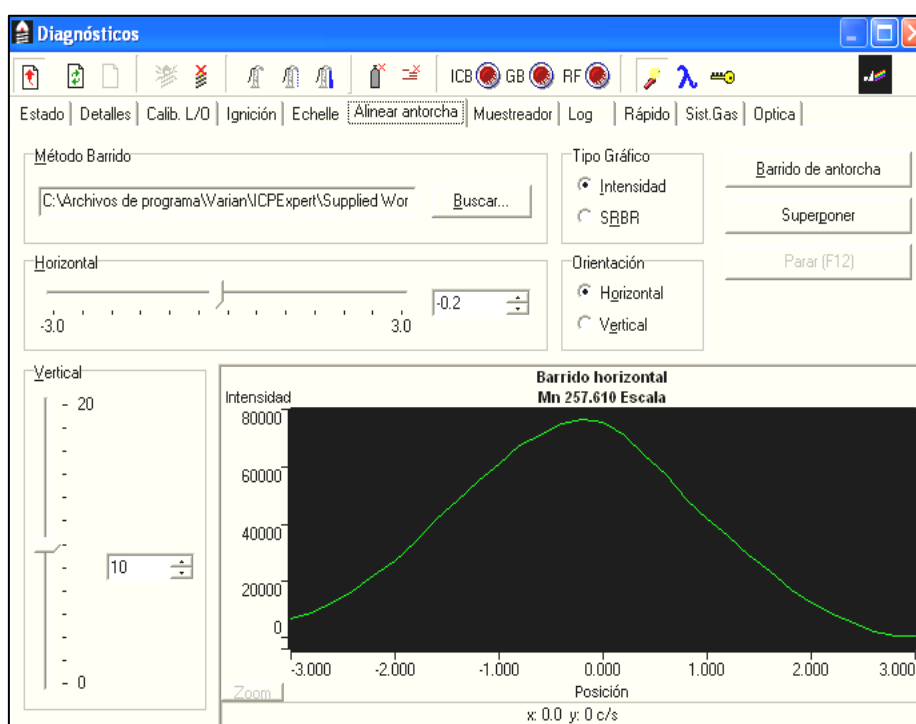


Figura N°21 Cuadro de diálogo de la alineación de la antorcha del instrumento

A continuación, se colocó en el automuestreador los tubos con los estándares, las muestras y los controles.

La calibración del método se llevó a cabo por diluciones independientes de las soluciones intermedias, donde se preparó una solución stock con la solución madre patrón, y a partir de esta se prepararon las soluciones estándares de calibración para cada punto de la curva, como se muestra en la tabla N°2. Para la construcción de la curva de calibración se eligió un modelo lineal (Figura N°22), cuyo coeficiente de correlación (R^2) debió ser mayor o igual a 0,999.

Tabla N° 2 Datos de la curva calibración

Identificación de muestra	As (mg/L)
BLANCO CALIBRACION	-0,003
STD 0,25	0,253
STD 1,0	1,004
STD 5.0	5,033
STD 10.0	9,997

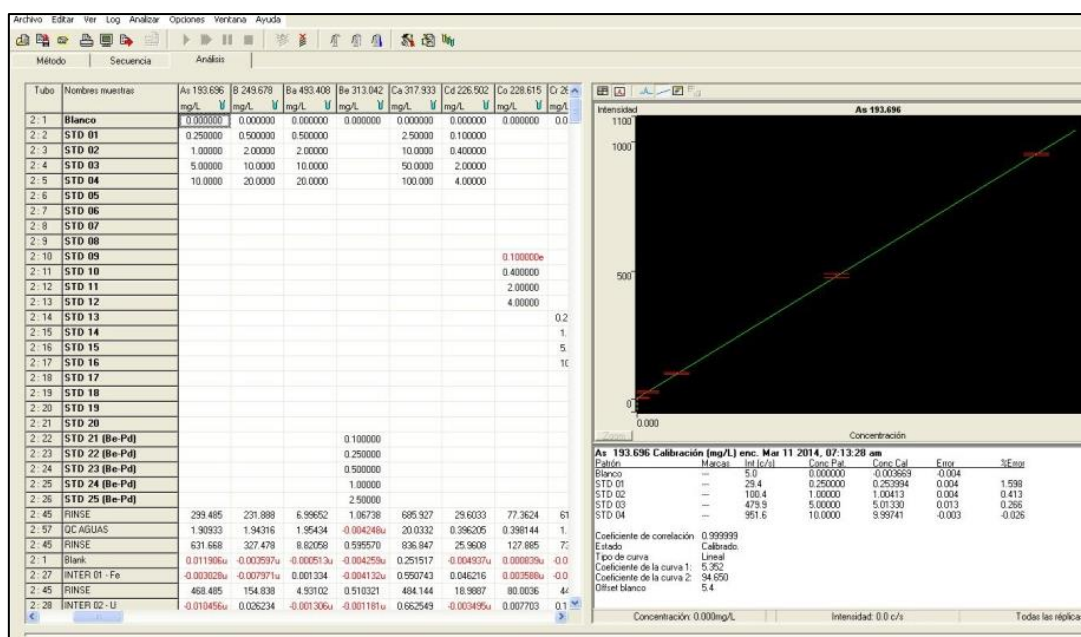


Figura N° 22 Impresión de pantalla de la curva de calibración

Se confeccionó la hoja de trabajo para la lectura donde contenía la siguiente información:

- Blanco de calibración
- Estándares de calibración
- Control de verificación de calibración (CCV)
- Interferencias
- Solución de enjuague
- Identificación de las muestras
- Calibración inicial de control (ICC)
- Blanco reactivo

Se cargó la identificación de las muestras a analizar, luego se procedió a leer el blanco de calibración, que es el “cero” del elemento y se preparó con agua bidestilada, ácido nítrico (matriz ácida) y escandio. Se chequeó la intensidad y las réplicas del patrón interno en el blanco hasta un RSD % ≤ 1 (porcentaje de desviación estándar relativa). EL CCV se leyó cada 25 muestras, para la cual se estableció una tolerancia de 15%.

Posteriormente se leyeron las interferencias, fenómeno que causa que la señal proveniente del analito en una muestra sea diferente a la señal del elemento al mismo nivel de concentración. La corrección de las interferencias se calculó restando la concentración conocida de la interferencia del elemento en cuestión a la señal del elemento. Las interferencias espectrales del arsénico son los siguientes elementos: **vanadio, aluminio, cobalto, hierro, níquel y bario**.

Entre cada interferencia se leyó la solución de enjuague como lavado del sistema con la finalidad de evitar contaminación entre cada lectura.

Luego se comenzó con la lectura de los blancos reactivos (solución que imita las mismas condiciones del tratamiento de las muestras), las muestras y el material de referencia certificado, que sirve como control de calidad como así también los parámetros indicados con el CCV. Figura N°23.

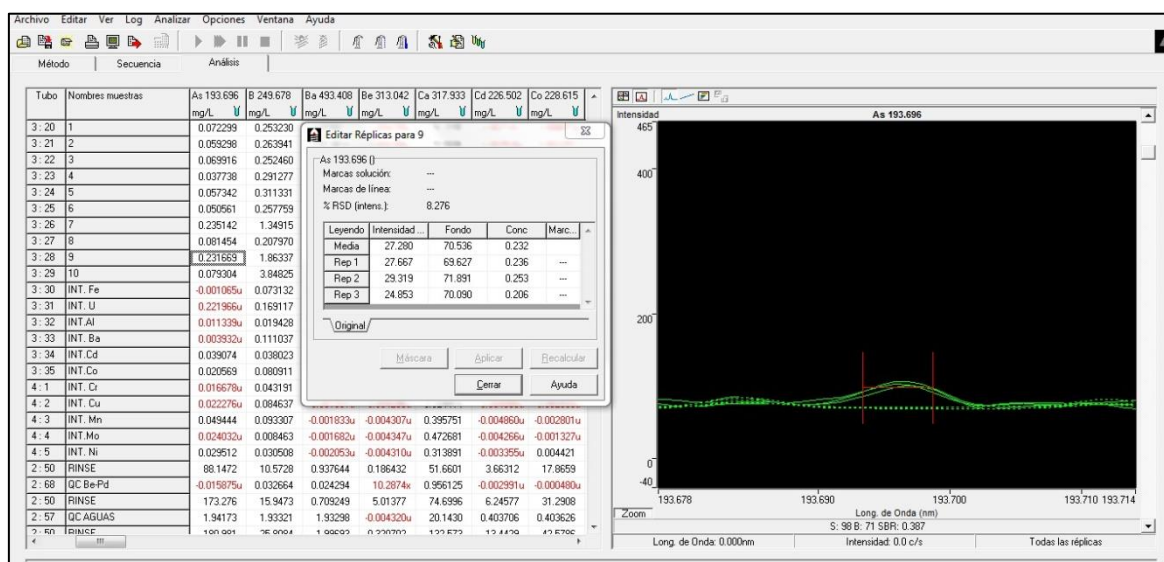


Figura N°23 Impresión de pantalla de la lectura de las muestras

Se controló la intensidad del estándar interno de todas las lecturas, ya que éste nos indicaba que la lectura de la muestra es correcta. Se chequeó el RSD % ≤ 1 de las 3 lecturas realizadas por el equipo, lo que da un indicio de la precisión en la que está trabajando el instrumento.

Luego se verificó que cada uno de los picos esté centrado con respecto a la ubicación del gráfico. Se revisó que el coeficiente de correlación esté dentro de los límites de aceptación, $R^2 \geq 0,999$.

Resumen de los cálculos:

- Ajuste de deriva del equipo por medio del QC (CCV-ICV)
- Ajuste de interferencias
- Resta del promedio de blancos reactivos a las muestras
- Multiplicación de las lecturas de las muestras por el factor de dilución. Este se obtiene de dividir el volumen final del tubo por el volumen de la muestra.

Finalmente se dejó el equipo lavando con solución de lavado, se apagó el plasma, se cerró el programa que maneja el ICP y el equipo se apagó en la secuencia inversa a la que se encendió.

2.2.2 Método ICP – MS

2.2.2.1 Fundamento teórico

Esta metodología se ha venido imponiendo para las más diversas aplicaciones en las últimas dos décadas. Esto se debe principalmente a su capacidad de discriminar isótopos y a sus bajos límites de detección (42).

Las muestras son introducidas mediante una bomba peristáltica, después de absorbida la muestra, es inyectada por medio de un nebulizador en la cámara de nebulización. El nebulizador, alimentado con la muestra en forma de solución, produce pequeñas gotas (spray) que son impelidas por gas argón a una presión adecuada (45).

El plasma al ser una fuente de alta temperatura (5500-7500°C) provee suficiente energía a los átomos como para producir transiciones electrónicas, así como la ionización de los mismos (iones), debido al desprendimiento de electrones. Para un elemento en particular dicha ionización depende del potencial de ionización del mismo. Esto se ve reflejado en las diferentes sensibilidades para cada elemento. Una vez producida la ionización los iones ingresan en una celda de colisión (octopolo) lo que permite separar las interferencias poliatómicas. Luego los iones libres de interferencias poliatómicas son separados en el espectrómetro de masas (cuadrupolo) por su relación masa/carga (m/z). Por último, ya separados son detectados por un

electromultiplicador el cual se traduce en una señal analítica que es procesada y mostrada mediante el software del equipo (45). Figura N°25.



Figura N°24 Fotografía del equipo ICP-MS Agilent

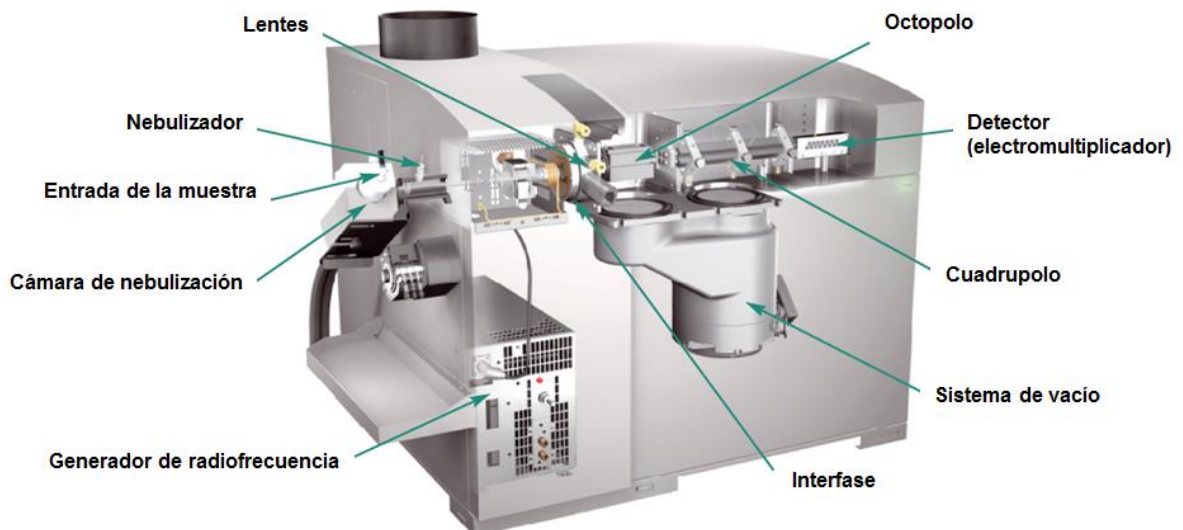


Figura N°25 Esquema del interior del equipo ICP-MS
Fuente: Manual de Agilent

2.2.2.2 Equipos y herramientas

- ICP-MS (Figura N°24)
 - Marca: Agilent
 - Modelo: 7700x
 - Serie: JP10480752.
- Autosampler o muestreador
 - AS-500 series
- Computadora con software: Mass Hunter G7201A Rev.A.01.01
- Bomba de vacío
- Baño de enfriamiento
- Sala ICP-MS: La misma consta de los siguientes espacios:
 - Antesala: aquí se produce el intercambio de ropa y calzado de trabajo.
 - Sala de purificación de aire
 - Sala de Climatización y purificación de aire
- Destilador de ácidos marca: Millestone (figura N°26)
- Destilador de agua marca: Millipore (figura N°27)
- Pipetas aforadas certificadas
- Matraces aforados certificados
- Vasos de precipitados
- Micropipeta automática marca Eppendorf calibrada
- Tips de polipropileno para las micropipetas



Figura N°26 Destilador de ácidos Millestone



Figura N°27 Destilador de agua Millipore

2.2.2.3 Reactivos

- Gas argón como vehículo de la muestra, formador de plasma ionizado y ambientador del sistema óptico.
- Material de referencia certificado (1:100), marca SCP SCIENCE, lote: SC0242781, (arsénico 0,0840 mg/L).
- Solución de sintonización o tuning, compuesta por litio (Li), itrio (Y), cerio (Ce) y talio (Tl), 1 mg/L de cada elemento. Esta solución se usa para verificar la sintonización del espectrómetro y la calibración de masas antes de realizar el análisis.
- Solución estándar stock multi-elemento de calibración
- Solución de patrón interno, preparada con escandio (Sc), indio (In), terbio (Tb) y bismuto (Bi), 100mg/L de cada elemento.
- Solución QC para control interno
- Ácido nítrico al 2% calidad PA.
- Agua ultrapura.
- Solución de enjuague: es una solución preparada con agua ultrapura y 2% de ácido nítrico.

2.2.2.4 Procedimiento

Se encendió el equipo, se dejó en el modo de espera (standby) y se encendió el automuestreador asegurando la conexión del cable de comunicación y la computadora. Luego se accedió al software como muestra la Figura N°28.

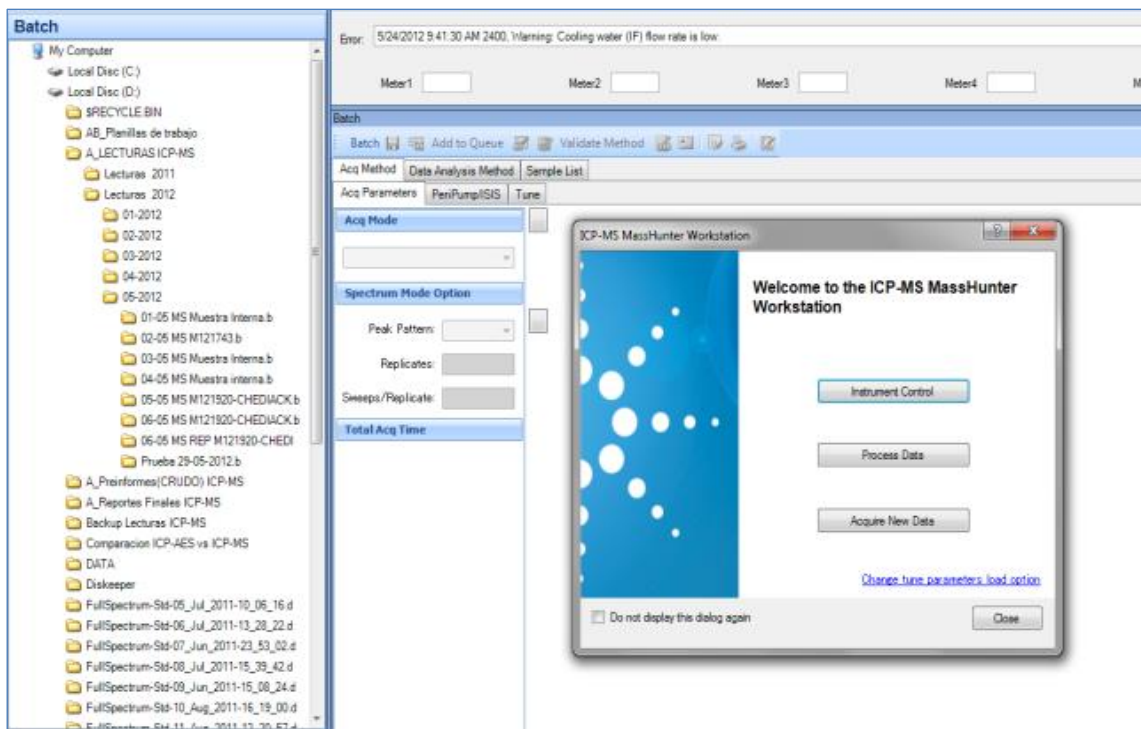


Figura N°28 impresión de pantalla de software Mass Hunter

El equipo tiene tres estados de la operación:

- I. Análisis: el plasma está encendido y las adquisiciones se realizan en este modo.
- II. Modo de espera o standby: el instrumento está encendido, el plasma está apagado y la bomba de vacío se está ejecutando hasta que la cámara de vacío alcance la presión correcta.
- III. Cierre: mientras el equipo está encendido, la bomba de vacío no se está ejecutando y el plasma está apagado.

Se seleccionó la tarea *instrument control* para configurar y comprobar el hardware: chequear ajustes, tal como la existencia del muestreador, el tipo de nebulizador y los lentes. Figura N°29.

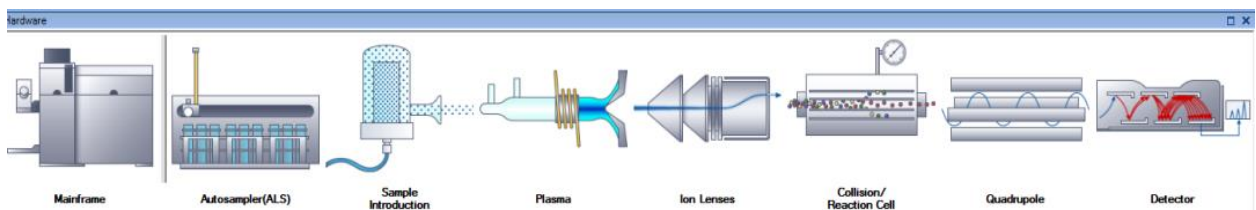


Figura N°29 Diagrama de las principales partes del equipo ICP-MS

Seguidamente se revisó que la bomba de vacío esté encendida, la presión de gas argón, el agua de enfriamiento y el ajuste de la bomba peristáltica para la introducción de la muestra. Se colocaron la solución de sintonización o tuning, soluciones estándar y muestras en el muestreador.

Se encendió el plasma y se realizó la puesta en marcha para optimizar el instrumento. Se sintonizó el equipo, lo que permite optimizar la sensibilidad, verificar la correcta calibración de masas, verificar la respuesta apropiada de la relación iónica y minimizar las interferencias.

Luego se comprobó cada variable medida para verificar el estado del equipo e introdujo la identificación de las muestras para empezar con las lecturas correspondientes.

Se comenzó por medir los blancos analíticos y luego los patrones de calibración en concentraciones crecientes y detalladas en la tabla N°3. Entre muestra y muestra se limpió el sistema con agua ultrapura con 2% de ácido nítrico.

Tabla N°3 Datos de la curva de calibración

Identificación de muestra	As (µg/L)
BLANCO CALIBRACION	0,0
STD 0.5	0,4
STD 2.5	2,4
STD 5.0	5,1
STD 10.0	10,3
STD 50.0	52,8
STD 75.0	72,9
STD 100.0	100,2

La concentración del analito se cuantificó en función de la altura del pico. Esa altura se llevó a concentraciones mediante el uso de una curva de calibración que se construyó con los patrones del elemento de interés en el rango adecuado como se ve en la figura N°30.

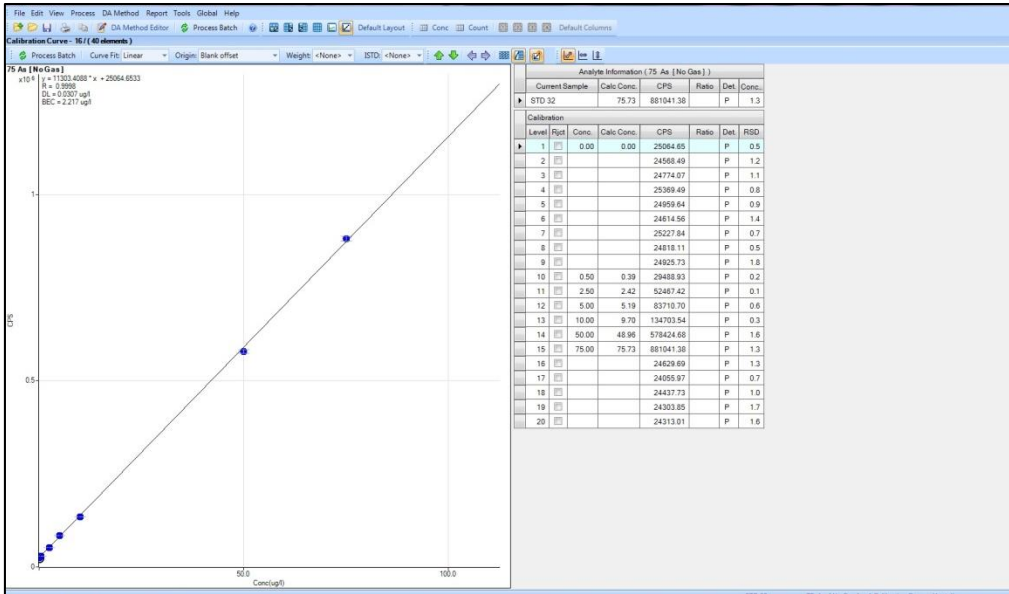


Figura N°30 Impresión de pantalla la curva de calibración

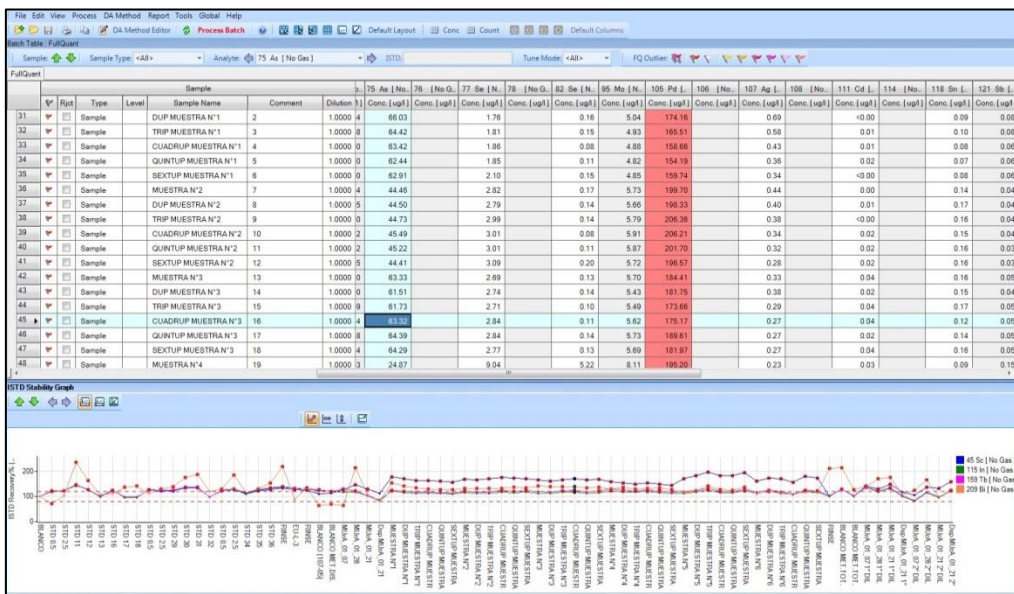


Figura N°31 Impresión de pantalla de las lecturas y gráfico de los patrones internos

Las *interferencias* de masas (espectroscópicas) pueden ser **isobáricas, poliatómicas, de óxidos y de iones de doble carga** y son eliminadas automáticamente en el paso de la muestra por los lentes, octopolo y cuadrupolo, hasta el detector.

Se realizó el análisis de los resultados después del registro de los datos (figura N°31 y 32) y finalmente se generó el informe de resultados de las muestras llamado *Performance Report*.

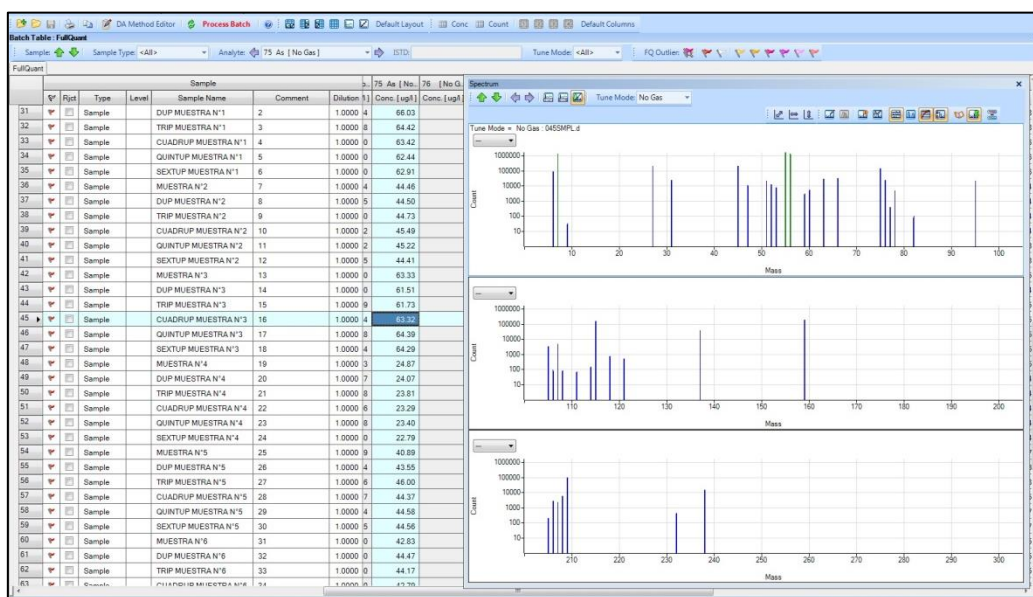


Figura N°32 Impresión de pantalla de la lectura de las muestras

Para el apagado del equipo, primero se apagó el plasma y se configuró el apagado automático de este y cerró el programa del software.

2.3 Técnicas para el procesamiento de la información

Prueba de Fisher

Se realizó una prueba de *Fisher o razón de varianzas*, que es una comparación de dos desviaciones estándar para dos métodos diferentes. Se realizó con diez repeticiones de tres muestras en diferentes niveles de concentraciones, analizadas por ambos equipos, para así poder calcular media, desviación estándar y varianza de cada grupo de valores.

Esta prueba se usó para comparar varianzas poblacionales (s^2), y de este modo determinar si sus promedios pueden ser comparables, dando un indicio de la existencia de diferencias entre ambos métodos de análisis para luego corroborarlo con la prueba t.

Prueba de Contraste

Seguidamente se realizó la comparación de ambos métodos utilizando la prueba estadística de *Contrastes de Significación: Contraste "t" para datos emparejados o muestras apareadas* utilizando el estadístico *t* de Student. Se compararon los dos métodos de análisis de muestras con contenidos diferentes de arsénico, para saber si ambas metodologías producen resultados significativamente diferentes.

Para saber si los métodos producen resultados significativamente diferentes, se utilizó la diferencia "d" entre cada par de resultados proporcionados por ambos métodos. Los contrastes por parejas no requieren que la precisión de los dos métodos sea igual, sino que se suponen que las diferencias, están distribuidas normalmente.

Si no existen diferencias entre los dos métodos, entonces se puede decir que estas diferencias se obtienen de una población con media $\mu_d = 0$. Para probar la hipótesis nula H_0 , se prueba si difiere significativamente de cero.

Luego de calcular el estadístico *t*, si el resultado obtenido es menor al *t* crítico, que es extraído de tabla de valores de *t* para determinados grados de libertad y probabilidades, se aceptará la hipótesis nula.

Si $t_{\text{calc}} < t_{c, 0.95 (f)}$ Acepto H_0

Si el resultado del estadístico t es mayor al t crítico, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa.

Si $t_{\text{calc}} > t_{c 0.95 (f)}$ Acepto H_1

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis de los resultados

Los resultados del total de 30 muestras analizadas por los dos métodos descritos (ICP-MS e ICP-OES), cuyos valores se presentan en la tabla N°4, presentó un promedio de 0,061 mg/L de arsénico disuelto en agua.

Tabla N° 4 Valores de As obtenidos con ambos métodos de análisis

MUESTRA N°	As ICP-OES (mg/L)	As ICP-MS (mg/L)	Distrito muestreado
01	0,024	0,025	1
02	0,037	0,025	
03	0,046	0,045	
04	0,044	0,045	
05	0,041	0,045	
06	0,046	0,043	
07	0,078	0,066	2
08	0,066	0,063	
09	0,076	0,063	
10	0,088	0,063	
11	0,059	0,049	
12	0,069	0,068	
13	0,067	0,044	3
14	0,057	0,046	
15	0,067	0,044	
16	0,059	0,043	
17	0,068	0,045	
18	0,058	0,044	
19	0,095	0,064	4
20	0,096	0,063	
21	0,080	0,064	
22	0,229	0,200	
23	0,072	0,073	
24	0,069	0,062	
25	0,054	0,041	5
26	0,052	0,046	
27	0,055	0,044	
28	0,051	0,044	
29	0,053	0,046	
30	0,054	0,044	

Referencias de zonas de muestreo de la tabla N°4:

1. Costa de Araujo
2. Gustavo André
3. Jocolí
4. San Miguel de los Sauces (El Retamo)
5. Lagunas del Rosario

En todas las muestras de agua analizadas se hallaron niveles superiores al límite máximo de arsénico permitido en agua potable de 0,01 mg/L (Código Alimentario Argentino), donde el valor promedio fue de 0,061 mg/L de arsénico. Las mayores concentraciones se registraron en las muestras provenientes de agua de pozo del distrito de San Miguel de los Sauces.

3.2 Precisión

La *Prueba de Fisher o Razón de Varianzas* se realizó con diez repeticiones de tres muestras de diferentes niveles de concentraciones, analizadas en ambos equipos, para así poder calcular media, desviación estándar y varianza de cada grupo de valores.

Como no se conocía ninguna razón para esperar que la varianza de un método sea mayor que el otro, se aplicó un contraste de dos colas o bilateral como muestra la figura N°33.

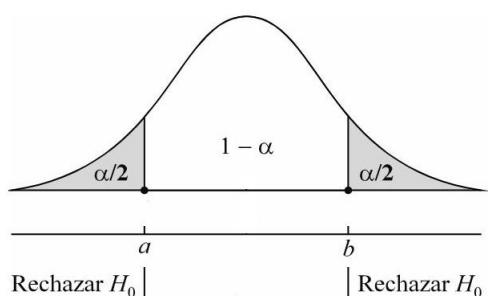


Figura N°33 Distribución del estadístico y decisión entre la hipótesis nula o su alternativa

Se calculó el valor de F y se comparó con el valor de F crítico obtenido de tabla, que depende del tamaño de la muestra, del nivel de significación y del tipo de contraste (43).

Estadístico F:

$$F = s_1^2 / s_2^2$$

Los cálculos realizados para la obtención de los resultados se detallan en la tabla N°5 del Anexo I.

- Nivel de concentración 1: $F_{\text{calc}} > F_{c 0.95 (f)} = 25,639 > 4,026$
- Nivel de concentración 2: $F_{\text{calc}} > F_{c 0.95 (f)} = 21,731 > 4,026$
- Nivel de concentración 3: $F_{\text{calc}} > F_{c 0.95 (f)} = 6,707 > 4,026$

Los tres niveles de concentraciones analizados bajo la prueba de Fisher dieron como resultado al F calculado mayor al F crítico, por lo que se observa que hay diferencias significativas en la variabilidad de los resultados, entre los métodos de ICP-MS e ICP-OES.

3.3 Exactitud (o sesgo)

Posteriormente los valores de la totalidad de las distintas muestras se analizaron estadísticamente mediante la prueba estadística *Contrastes de Significación: Contraste “t” para datos emparejados o muestras apareadas*.

Para contrastar si n resultados emparejados se extraen de la misma población, es decir:

$H_0: \mu_d = 0$, se calcula el **estadístico t**:

$$t = \frac{\bar{d}}{\sqrt{\frac{S_d}{n}}}$$

Dónde,

\bar{d} : es la media de las diferencias “ d ” entre cada par de valores.

n : cantidad de par de valores.

S_d : es la desviación estándar de las diferencias “ d ” entre cada par de valores.

El número de *grados de libertad* de t es: $n - 1$. También se emplea un contraste de dos colas al igual que la prueba anterior.

Puesto que el valor de t calculado (6,39) es mayor al valor de t crítico (2,05), se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa, es decir que ambos métodos proporcionan resultados significativamente diferentes para la determinación

de arsénico en agua. En la tabla N°6 se encuentran los cálculos estadísticos para la prueba de t de Student.

La siguiente figura N°34 muestra una comparación gráfica de la sensibilidad para la detección de arsénico por ambos métodos.

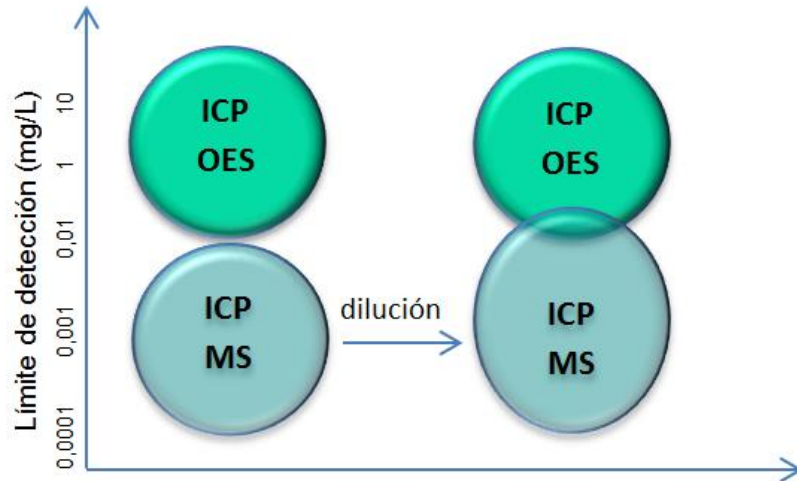


Figura N°34 Rangos aproximados de los límites de detección en mg/L mediante ICP-OES e ICP-MS

Con el método de determinación de agua por ICP-OES se puede llegar a un límite de detección de 0,01 mg/L, con el equipo de ICP-MS se obtiene mejor límite de detección, 0,0002 mg/L, para concentraciones altas se debe diluir la muestra debido a la saturación del equipo.

4. CONCLUSIONES

Con respecto al cumplimiento del objetivo general previsto, se pudo realizar la comparación del método ICP-OES con el método ICP-MS para determinar arsénico en agua, donde se analizaron distintas muestras por ambas técnicas analíticas.

El primero de los objetivos particulares, era determinar el contenido de arsénico en muestras de agua con ambos métodos para determinar si difieren significativamente entre sí, pudiendo lograrlo con la metodología propuesta y se llegó a la conclusión que ambos métodos son significativamente diferentes en cuanto a Precisión y Sesgo, no siendo, por lo tanto, comparables.

Se puede deducir que esta diferencia se debe a los límites de detección de cada equipo, ya que con el ICP-MS se pueden analizar muestras de agua con menores concentraciones del analito o trazas y para concentraciones mayores el ICP-OES tiene mejor respuesta, ya que con el ICP-MS se deben diluir para no saturar el equipo. Esto hace que el empleo de ambos métodos pueda aplicarse a rangos de concentración diferentes.

El segundo objetivo particular, fue el utilizar ambos métodos con el fin de realizar controles cruzados y confirmar valores como parte del control de calidad, que de acuerdo a los resultados obtenidos, esta aplicación no es posible por la diferencia que se observó entre ambas técnicas.

Con respecto a los valores obtenidos se demuestra que en el Departamento de Lavalle existen zonas con altos valores de arsénico. Las mayores concentraciones se registraron en las muestras provenientes de agua de pozo de la localidad de El Retamo, distrito San Miguel de los Sauces, ubicado al Noreste de Lavalle y limítrofe con las Provincias de San Juan y San Luis, comparables con concentraciones encontradas (0,01 a 0,22 mg/L) según se cita en la bibliografía de estudio (23).

Finalmente, se concluye que, en los intentos de ofrecer una propuesta superadora frente a los análisis clásicos existentes, para la determinación de arsénico en agua potable, las dos metodologías propuestas no pueden ser utilizadas indistintamente, sino solo dentro de sus rangos de concentración y de manera complementaria. De hecho, a nivel mundial, estas técnicas ya se están usando en el análisis de alimentos.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. GALINDO, G. 2005. Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento. Taller. II seminario Hispano Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea. IV Congreso Hidrogeológico Argentino, [http://www.producciónbovina/agua_bebida/arsénico], [Consulta 05-09-2013].
2. COTTON, F. y WILKINSON, G. 1998. Química Orgánica Avanzada 7 ed, Ed. Limusa, p. 91.
3. SMEDLEY, P., KINNIBURG, D., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17: p.517-568.
4. GISBERT, J., VILLANUEVA, C. 2004. Intoxicación por Arsénico en Medicina Legal y Toxicología. 4^{ta} ed. Ed. Masson, España, p. 708.
5. PIZENT, A., TARIBA, B., ŽIVKOVIĆ, T.. 2012. Reproductive Toxicity of Metals in Men, Institute for Medical Research and Occupational Health, Croatia. [<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2>], [Consulta: 11-12-2014].
6. GEBEL T., 2000. Confounding variables in the environmental toxicology of arsenic, 144(1-3), p.155-162
7. ROY, P. 2002. Metabolism and toxicity of arsenic: A human carcinogen. *Current Science*, 82, p. 38-45.
8. SMITH, A. 2000. Arsenic-induced skin lesions among Atacameño people in Northern Chile despite good nutrition and centuries of exposure. *Environ. Health Persa.*, 108(7), p. 617-620.
9. TRELLES, R.1970. El problema sanitario de las aguas destinadas a la bebida humana con contenidos elevados de arsénico, vanadio y flúor. *Fac. Ing. Univ. Bs. As., Inst. Ing. Sanit., Publ. 4*, p. 96.
10. ESTRUCPLAN, 2014. Niveles de arsénico y vanadio en aguas naturales en el Departamento de Unión, sudeste de la provincia de Córdoba, Argentina. [<http://www.estrucplan.com.ar/articulos/verarticulo.asp?IDArticulo=3479>], [Consulta: 07-11-2014].
11. MATHEW, J. 1994. Arsénico. *Toxicología Moderna*, Ed. Doyma, p. 138-142.
12. COREY, G., GALVÃO, L. 1997. Arsénico. Serie Vigilancia 3. OPS, OMS, CPEHSPA. Metepec, México, p.1-22.
13. CASTRO, M., WONG, M. 1999. Remoción de Arsénico a Nivel Domiciliario. Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente (CEPIS). [<http://cepis.ops-oms.org/index.html>], [Consulta 11-12-2014].
14. MAPPERS, R. 1977. Experiments on Excretion of Arsenic in Urine. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, p. 267-272.

15. USGS-Servicio Geológico de Estados Unidos, Distribución del agua en la tierra, [<http://water.usgs.gov/gotita/waterdistribution.html>], [Consulta: 16-07-2019].
16. FALKENMARK, M.1993. El valor del agua II, Ed. Stylus Pub, Nueva York, p. 11-12.
17. Fundación Vivencias Argentinas. 2006. El Aguall, Revista N°3, Mendoza, p. 2.
18. UN-United Nations. 2001. Res. 64/292, Asamblea General de las Naciones Unidas. Synthesis Report on Arsenic in Drinking Water. Geneva, p. 390.
19. DW-Deutsche Welle. 2019. Arsénico en agua potable en todo el mundo. [<https://www.dw.com/es/ars%C3%A9nico-en-agua-potable-en-todo-el-mundo/a-2456343>], [Consulta: 25-06-2019].
20. NICOLLI, H., SMEDLEY, P., TULIO, J. 1997. Aguas subterráneas con altos contenidos de F, As, Se y otros oligoelementos en el norte de la provincia de La Pampa. Actas Congreso Internacional de Aguas, Buenos Aires, Argentina, III, p. 40.
21. Ministerio de Educación, Cultura, Ciencia y Tecnología. Mapa Educativo Nacional, Distribución del As en Argentina, [<https://www.mapaeducativo.edu.ar/images>], [Consulta: 25-06-2019].
22. Diario El Sol. 2017. Los vecinos filtrarán su propia agua para eliminar el arsénico. [<https://www.elsol.com.ar/los-vecinos-filtraran-su-propia-agua-para-eliminar-el-arsenico>], [Consulta: 25-06-2019].
23. ÁLVAREZ, A. 1985. Arsénico en el agua subterránea en el área cultivada del departamento Lavalle, prov. Mendoza. CRAS (IT-61).
24. BOCANEGRA, O., BOCANEGRA, E., ÁLVAREZ, A. 2002. Arsénico en aguas subterráneas: su impacto en la salud. Groundwater and Human Development. [http://cofes.org.ar/descargas/info_sector/Arsenico/Bocanegra2_Alvarez_pdAs_Estudio_Bocanegra.pdf], [Consulta: 10-07-2019].
25. Diario El Sol, Lui, A. 2019. Las familias de Laguna del Rosario que enfrentan el desierto. [<https://www.elsol.com.ar/las-45-familias-de-laguna-del-rosario-que-se-enfrentan-al-desierto>], [Consulta: 16-07-2019].
26. AGUAS BONAERENSES-ABSA. 2010. Decantadores de la planta de abatimiento de arsénico. Carlos Casares, Provincia de Buenos Aires, [<http://www.aguasbonaerenses.com.ar>], [Consulta: 16-07-2019].
27. NEXCIENCIA, Gallardo, S. 2016. Contaminación en aguas: Una forma económica de filtrar arsénico. Servicio de Información Científica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-UBA, [<http://nexciencia.exactas.uba.ar/arsenico-agua-hidroarsenicismo->

- contaminacion-remdiacion-oxido-hierro-aluminio-maria-dos-santos-afonso-elsa-sileo-ana-tufo], [Consulta: 10-07-2019].
28. COFECyT - Consejo Federal de Ciencia y Tecnología (Ministerio de Educación). 2019. Escuela de Huachichocana con agua libre de arsénico, [https://www.argentina.gob.ar/noticias/escuela-de-huachichocana-con-agua-libre-de-arsenico], [Consulta: 22-07-2019].
 29. NEXCIENCIA, Draghi, C. 2014. Biosensores y biorremediación: Plantas acuáticas contra la contaminación, [http://www.nexciencia.exactas.uba.ar/biosensores-biorremediacion-plantas-arsenico-agua-contaminacion-maria-gabriela-lagorio-analia-iriel], [Consulta: 10-07-2019].
 30. Diario Infomonte. 2019. No dejar a nadie atrás, el lema del día mundial de agua este año, [http://www.infomonte.com.ar/web/no-dejar-a-nadie-atras-el-lema-del-dia-mundial-de-agua-este-ano/], [Consulta: 10-07-2019].
 31. OMS-Organización Mundial de la Salud. Guía para la calidad del agua potable, 3 Ed., Vol. 1, NOM – CCA – 031 – ECOL / 1993, [http://www.cepis.ops.oms.org/es/proyecto/repidisc/publica/repindex/rep066/diario.html], [Consulta: 22-07-2019].
 32. CODEX ALIMENTARIUS. La norma para las aguas minerales naturales (CXS 234-1999). Criteria applicable to health-related substances in the Standard for Natural Mineral Waters (CXS 108-1981).
 33. UE-Unión Europea.1998. Directiva 98/83/CE del Consejo: calidad de las aguas destinadas al consumo humano, anexo I, parámetros y valores paramétricos, p.32.
 34. USEPA-Agencia Ambiental de Estados Unidos. 2002. National primary drinking water regulations, EPA-816-K-02-018, Quick reference guide Inorganic Chemicals, Stage 1 and 2. [http://www.epa.gov/safewater/ars/implement.html], [Consulta: 22-07-2019].
 35. CAA-Código Alimentario Argentino. 2007. Límites establecidos de arsénico en el agua, art. 982, agua potable, capítulo XII, bebidas hídricas, agua y agua gasificada, [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_XII.pdf], [Consulta: 22-07-2019].
 36. Wikipedia. 2019. Ubicación del departamento de Lavalle, [https://es.m.wikipedia.org/wiki/Archivo:Departamento_Lavalle_(Mendoza_-_Argentina).png], [Consulta: 08-09-2019].

37. DGE-Dirección general de escuelas. 2016. Distritos del departamento de Lavalle, [<http://www.mendoza.edu.ar/wp-content/uploads/2010/03/LAVALLE-2016.png>], [Consulta: 08-09-2019].
38. EPA-Environmental Protection Agency United States. 1994, method 200.7, Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma. Atomic emission spectrometry. Rev. 4.4, EMMC version.
39. EPA-Environmental Protection Agency United States. 1994, method 200.8, Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma. Mass spectrometry, Rev. 5.4 EMMC version.
40. APHA-American Public Health Association, AWWA-American Water Works Association, WPCF- Water Pollution Control Federation. 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater, 22Nd Ed., 3120 Metals by plasma emission spectroscopy, p. 3-40 al 47.
41. APHA-American Public Health Association, AWWA-American Water Works Association, WPCF- Water Pollution Control Federation. 2012. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 22Nd Ed., 3125 Metals by inductively coupled plasma-mass spectroscopy, p. 3-47 al 56.
42. IBEROARSEN, 2009. El arsénico en Iberoamérica. Distribución, metodologías analíticas y tecnologías de remoción. Ed. CYTED. Ed. Litter, M., Armienta, M., Farías, S. Diagrama de niveles de energía, p. 94.
43. MILLER, N., MILLER, J. 2002. Estadística y quimiometría para química analítica, 4º Ed., p. 45-55, 263 y 265.
44. AGILENT. User's Guide, Agilent 700 Series ICP Optical Emission Spectrometers, [<https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public/2301.pdf>], [Consulta: 08-09-2019].
45. AGILENT. Manual del usuario, Agilent - Serie 7700x ICP - MS, [<https://www.agilent.com/en/products/icp-ms/icp-ms-systems/7700x-icp-ms>], [Consulta: 08-09-2019].

6. ANEXOS

6.1 Anexo I: Cálculos estadísticos de los valores de As obtenidos con ambos métodos de análisis

Tabla N°5 Cálculos estadísticos para la prueba de Fisher

NIVEL DE CONCENTRACIÓN 1

Repeticiones de muestra	As ICP-OES (mg/L)	As ICP-MS (mg/L)
1	0,078	0,066
2	0,072	0,066
3	0,080	0,064
4	0,096	0,063
5	0,066	0,062
6	0,059	0,063
7	0,069	0,068
8	0,076	0,063
9	0,069	0,062
10	0,088	0,062

n_1	<input type="text" value="10"/>	Tamaño de la muestra	n_2	<input type="text" value="10"/>
N_1	<input type="text" value="9"/>	Grados de libertad (n-1)	N_2	<input type="text" value="9"/>
$X_{1/21}$	<input type="text" value="0,08"/>	Media	$X_{1/22}$	<input type="text" value="0,06"/>
S_1^2	<input type="text" value="0,000121"/>	Varianza	S_2^2	<input type="text" value="0,000005"/>

F_{calc}

si $F_{calc} < F_{c 0.95 (f)}$ Acepto H_0

$F_{c (9,9)}$

si $F_{calc} > F_{c 0.95 (f)}$ Acepto H_1

$F_{calc=25,6} > F_{c 0.95 (f)} \quad 25,639 > 4,026$

Hay diferencias significativas

NIVEL DE CONCENTRACIÓN 2

Repeticiones de muestra	As ICP-OES (mg/L)	As ICP-MS (mg/L)
1	0,054	0,044
2	0,059	0,045
3	0,046	0,045
4	0,044	0,045
5	0,067	0,045
6	0,046	0,044
7	0,057	0,046
8	0,054	0,041
9	0,058	0,044
10	0,052	0,046

n_1	<input type="text" value="10"/>	n_2	<input type="text" value="10"/>
N_1	<input type="text" value="9"/>	N_2	<input type="text" value="9"/>
$X_{1/21}$	<input type="text" value="0,05"/>	$X_{1/22}$	<input type="text" value="0,04"/>
S_1^2	<input type="text" value="0,000048"/>	S_2^2	<input type="text" value="0,000002"/>

F_{calc}

si $F_{calc} < F_{c 0.95 (f)}$ Acepto H_0

$F_{c (9,9)}$

si $F_{calc} > F_{c 0.95 (f)}$ Acepto H_1

$F_{calc} > F_{c 0.95 (f)} \quad 21,731 > 4,026$

Hay diferencias significativas

NIVEL DE CONCENTRACIÓN 3

Repeticiones de muestra	As ICP-OES (mg/L)	As ICP-MS (mg/L)
1	0,229	0,200
2	0,240	0,202
3	0,254	0,201
4	0,261	0,198
5	0,297	0,193
6	0,312	0,197
7	0,276	0,207
8	0,253	0,207
9	0,250	0,195
10	0,244	0,172

n1

n2

N1

N2

X^{1/2}1

X^{1/2}2

S₁²

S₂²

F_{calc}

si F_{calc} < F_{c 0.95 (f)} Acepto H₀

F_{c (9,9)}

si F_{calc} > F_{c 0.95 (f)} Acepto H₁

F_{calc} > F_{c 0.95 (f)}

6,707 > 4,026

Hay diferencias significativas

Tabla N°6 Cálculos estadísticos para la prueba de t de Student

n Tamaño de la muestra

\bar{d} Media de las diferencias

S_d Desviación estándar de las diferencias

t_{calc} ($\bar{d} = \sqrt{n} / S_d$)

t_{c 0.95 (f)} (t crítico, prob.=0.05) (95%) (n-1 determinaciones)

si t_{calc} < t_{c 0.95 (f)} acepto H₀, o sea que d ≈ a 0

si t_{calc} > t_{c 0.95 (f)} acepto H₁

Hay diferencias significativas