

Comunicación Técnica

## Optimización del método de determinación de arsénico en aguas potables por espectrofotometría UV-Vis con dietil ditiocarbamato de plata

F. Pérez Moreno,<sup>1</sup> F. Prieto García,<sup>\*1</sup> E. Barrado Esteban,<sup>2</sup> A. Rojas Hernández,<sup>3</sup> y M. A. Méndez Marzo<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Centro de Investigaciones Químicas. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo, km 4.5. Pachuca 42076, Hidalgo, México. E-mail: prietog@uaeh.reduaeh.mx

<sup>2</sup> Departamento de Q. Analítica. Fac. Ciencias. Universidad de Valladolid. Prado de la Magdalena s/n. Valladolid 47005, España

<sup>3</sup> Área de Química Analítica. Departamento de Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. México 09340, D.F.

<sup>4</sup> Centro de Investigaciones de Materiales y Metalurgia. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo, km 4.5. Pachuca 42076, Hidalgo, México

Recibido el 1o. de octubre del 2001; aceptado el 18 de febrero del 2002

**Resumen.** Se lleva a cabo la optimización de la actual Norma Oficial Mexicana NOM-AA-46-1981, que establece el método espectrofotométrico para la determinación de arsénico con dietilditiocarbamato de plata, en aguas naturales, residuales, estuarias y costeras. El límite de detección establecido en dicho documento ( $0.10 \text{ mgL}^{-1}$ ) no permite definir valores reales en aguas de pozos a los niveles establecidos por las normativas Nacionales e Internacionales ( $< 0.050 \text{ mgL}^{-1}$ ). Optimizando mediante un diseño experimental basado en parámetros de Taguchi los volúmenes de HCl, tiempo de calentamiento, longitud de onda y volumen de aforo, se consigue disminuir el límite de detección hasta 3.5 veces ( $0.028 \text{ mgL}^{-1}$ ), lo que permite obtener valores analíticos comparables con los obtenidos por absorción atómica (generación de hidruros).

**Palabras clave:** Arsénico, cuantificación, agua, UV-visible, ditiocarbamato de plata.

**Abstract.** The optimisation of the current NOM-AA-46-1981 is performed. This establishes the spectrophotometric method for the determination of arsenic with silver diethyldithiocarbamate, in natural, waste, estuary and seawaters. The detection limit ( $0.10 \text{ mgL}^{-1}$ ), does not permit to define real values in wall waters in the established levels by the National and International regulations ( $< 0.050 \text{ mgL}^{-1}$ ). Optimizing with a Taguchi parameter design, the HCl volumes, time of heat, wavelength and even volume, we could decrease the detection limit in 3.5 times (until  $0.028 \text{ mgL}^{-1}$ ), that could be compared with the results obtained by Atomic Absorption (hydride generation).

**Keywords:** Arsenic, quantification, water, UV-visible, silver diethyldithiocarbamate.

### Introducción

La ciudad de Zimapán, Estado de Hidalgo (México), se encuentra ubicada dentro del distrito minero del mismo nombre, cuyo contenido de As natural es evidente debido a la presencia de minerales arsenicales: arsenopirita,  $\text{FeAsS}$  o  $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$  [1]; Rejalgar,  $\text{As}_2\text{S}_2$ ; Oropimento,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ; Loellingita,  $\text{FeAs}_2$  y Tennantita,  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$  [2; 3] entre otros. Así también, las actividades mineras para la extracción de Pb, Zn, Cu, Fe, Ag y Au de los recursos minerales de la zona [1, 4] han traído como consecuencia un incremento en el contenido de As en las aguas de los pozos de la región, rebasando los límites máximos permitidos por la Normativa Oficial Mexicana [NOM-127-SSA1-1996] [5] (valores reales que oscilan desde 0.02 a  $1.25 \text{ mgL}^{-1}$ ), por lo que la población que actualmente se estima es cercana a los 42,000 habitantes [6], están afectadas por este elemento.

Las concentraciones máximas permisibles para As en aguas de consumo humano, emitidas por la Norma Oficial Mexicana [5], Organización Mundial de la Salud [7], Estados Unidos de América [8] y Boletín Oficial del Estado en España [9], por ejemplo, son coincidentes en el valor de  $0.050 \text{ mgL}^{-1}$ .

La toxicidad por metales es consecuencia de su no biodegradabilidad, lo que ocasiona que se acumulen en los distintos puntos del ciclo ecológico y en los sistemas hidrogeológicos [10-12]. Compuestos arsenicales producen trastornos hepáticos, neurológicos, hematológicos, cardíacos y hasta la muerte [7, 13]. Éstos son considerados venenos de carácter protoplasmático que actúan principalmente por inhibición de los sistemas enzimáticos; personas intoxicadas de forma crónica pueden presentar diferentes síntomas: anorexia, diarreas, náuseas, así como problemas en el sistema nervioso y cutáneo [14].

El transporte y movilidad de los iones metálicos que se puede producir a través del manto freático [15], trae como consecuencia el incremento de las concentraciones de éstos en las aguas subterráneas, sobre todo de aquellos elementos metálicos que son considerados como tóxicos o peligrosos y muestran carácter acumulativo, provocando una contaminación natural y/o debida a las actividades humanas. Por lo tanto, es conveniente y se hace obligatorio mantener un buen control de la calidad del agua, especialmente de aquella de "calidad potable" y que se distribuye a las poblaciones. En su caso, puede requerirse instalar plantas para el tratamiento y/o

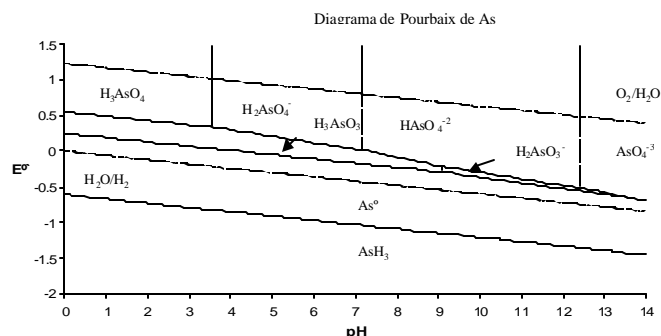


Fig. 1. Diagrama de Pourbaix para el arsénico

depuración, de acuerdo con las características adecuadas para resolver las problemáticas propias en cada región que se trate. Esto último requeriría lógicamente que se tomen en consideración factores económicos, sociales y políticos, entre otros.

La Organización Mundial de la Salud ha realizado investigaciones de calidad de agua y ha llegado a la conclusión de que 1/10,000 habitantes tiene riesgo de adquirir cáncer de piel debido a la ingestión diaria de agua con concentraciones de  $0.002 \text{ mgL}^{-1}$  de arsénico [8]. Por consiguiente, el límite máximo permisible de arsénico para el agua destinada al consumo humano tiende a reducirse y actualmente en España es de  $0.010 \text{ mgL}^{-1}$  [16], mientras que en México se ha establecido en  $0.045 \text{ mgL}^{-1}$  con una disminución gradual anual de  $0.005 \text{ mgL}^{-1}$  hasta alcanzar el límite máximo permisible de  $0.010 \text{ mgL}^{-1}$  [17], entre otros.

El arsénico se encuentra en las aguas de pozos de Zimapán, mayoritariamente como especies de As(V), cuyas especies  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  y  $\text{HAsO}_4^{2-}$  son menos tóxicas que las del As(III); de acuerdo al potencial y al pH ( $> 0.350$  y  $> 7$ ) respectivamente, medidos *in situ* e interpolados en el Diagrama de Pourbaix de Arsénico, construido aplicando equilibrios generalizados para este elemento [18], en base a los datos de la tabla de potenciales presentados por Burriel [3], y a las constantes de disociación de Ringbom [19], para estas especies a fuerza iónica de cero; según se puede apreciar en la Fig. 1.

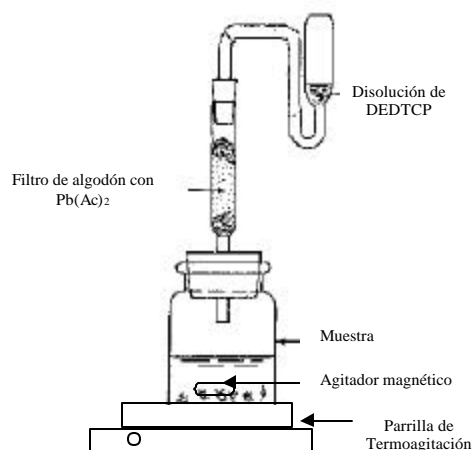


Fig. 2. Esquema de instalación para la determinación de arsénico en aguas naturales según (NOM-AA-46-1981).

La determinación de la concentración de arsénico en aguas potables es importante ya que como se mencionó anteriormente, es perjudicial para la salud, y en algunos lugares las aguas potables no cumplen con las normas establecidas. Por ejemplo, se tiene conocimiento que la presencia de los altos contenidos de arsénico, en el agua que es suministrada por los pozos a la población de la ciudad de Zimapán, Hidalgo, rebasan los límites máximos permisibles establecidos por la Normativa Mexicana; así como decisiones de la Comisión Nacional del Agua de clausurar ciertos pozos (Pozo Mühi, cerrado desde 1994).

En este trabajo se estudia la optimización de la técnica espectrofotométrica de la normativa mexicana para poder determinar cuantitativamente el contenido de arsénico con un límite de detección menor al  $0.050 \text{ mgL}^{-1}$ , es decir se intenta disminuir el actual límite de detección.

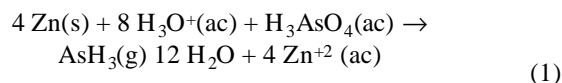
## Parte experimental

### Materiales y equipos

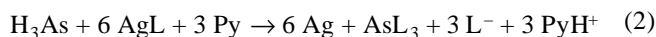
Para la realización del trabajo se utilizó el esquema de montaje como el que se muestra en la Fig. 2 y que establece la referencia [20]. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, marca Perkin Elmer, modelo Lambda 2S, con celdas de vidrio de 1 cm de recorrido óptico. Para realizar evaluaciones comparativas de los resultados, adicionalmente fueron analizadas las mismas muestras y patrones estándares en un espectrofotómetro de absorción atómica con generación de hidruros marca Varian, modelo 860. Los resultados para obtener las curvas de calibrado fueron procesados mediante el programa CURVEXPER 1.3, y los resultados fueron evaluados por el programa ANOVA, versión 3.2. En todos los casos se utilizaron reactivos grado analítico de la firma J. T. Baker y agua desionizada.

### Procedimientos

Se utilizó el método espectrofotométrico del dietilditiocarbamato de plata (DEDTCP) establecido como normativa para la determinación de arsénico en aguas de consumo humano [21]. En este método, el arsénico se reduce a arsina por el zinc en medio ácido [22] según:



La arsina se pasa a través de un depurador conteniendo disolución de acetato de plomo para la retención de  $\text{S}^{2-}$  que pudiera introducir interferencias en la cuantificación como principal interferencia para esta técnica, y después a un tubo absorbente (Fig. 2) que contenga una disolución de Dietilditiocarbamato de Plata (DEDTCP) en piridina, para la formación de un complejo rojo soluble, cuya intensidad de color es proporcional al contenido de arsénico en la muestra [21]:



Siendo L<sup>-</sup> el dietilditiocarbamato y AsL<sub>3</sub> el complejo cuya absorbancia se mide.

En la Fig. 3, se muestra el espectro visible que se obtuvo para el complejo coloreado. Como se observa para un rango comprendido entre 520 y 540 nm, se obtiene la máxima señal de absorbancia (525 nm como máximo experimental).

### Optimización

Este método no puede considerarse adecuado para la detección de bajas concentraciones de arsénico en aguas de consumo humano, entre otros aspectos, por su límite de detección (0.10 mgL<sup>-1</sup>), por lo que se ha procedido a optimizar el mismo, con el fin de disminuir el límite de detección a valores inferiores a 0.050 mgL<sup>-1</sup>, por lo que podría ser aplicado en el control de calidad de las aguas potables. Para ello se ha utilizado un diseño experimental mediante de parámetros de Taguchi [23] que incluye:

#### 1. Variantes a la NOM-AA-46-1981

- a) Factor de señal a medir. Absorbancia (mayor es mejor).
- b) Factores de control. Se tomaron como factores de control, las variables que se muestran en la Tabla 1, considerando dos niveles de aplicación (mínimo y máximo).
- c) Factores de ruido. Tomando en consideración que la normativa establece que la preparación del patrón estándar de arsénico se realice en medio alcalino de NaOH y a partir de Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>, y la posibilidad de disponer de As<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, y disolverlo en medio de HNO<sub>3</sub> a fin de obtener H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, se decidió trabajar en ambos medios (alcalino y ácido), considerando como factor de ruido (R) el medio de preparación de los patrones. Igualmente, en la normativa se establece realizar un tratamiento previo de pre-reducción a los estándares y las muestras, que consiste en adicionar una disolución de KI en ácido ascórbico y ácido clorhídrico, para favorecer la formación de la arsina. Con la previsión de que se puedan presentar pérdidas del analito por la pre-reducción, se tomó el criterio de no realizar ésta. Teniendo en consideración que con la adición de 3.0g de Zn en polvo y no en virutas o granallas (logrando una mayor superficie de contacto en el medio), se tiene una cantidad suficiente y en exceso de Zn<sup>0</sup> que permite garantizar la reducción de As(V) a As(III) en medio ácido. Se tomó por consiguiente como un segundo factor de ruido este criterio y ambos se muestran en la Tabla 2.

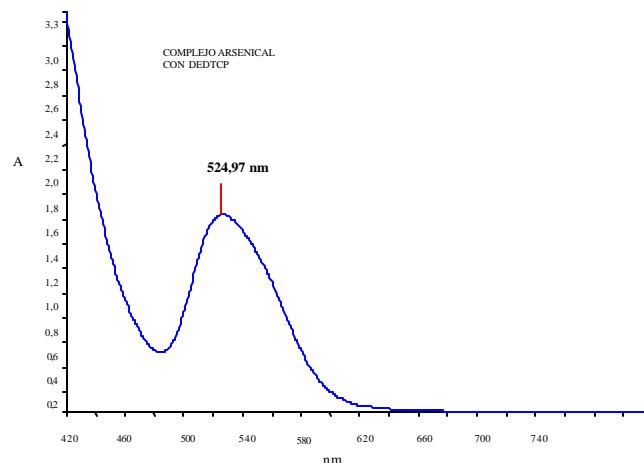


Fig. 3. Espectro visible del complejo coloreado.

#### 2. Condiciones no variadas (recomendadas por la NOM), tomados como factores de control constantes

- Zn metálico en polvo: 3.0 g
- Volumen de Dietilditiocarbamato de plata (DEDTCP): 4.0 mL

#### 3. Matriz del diseño experimental

Dado que se tienen 4 factores de control a 2 niveles, puede utilizarse un diseño del tipo L8 [24]; es decir se requiere de 8 experimentaciones según la matriz de diseño que se muestra a continuación, que a dos niveles de ruido, significan 16 experiencias, según [23], realizadas por duplicado. La tabla 3 muestra además los distintos sets de experiencias.

### Análisis y discusión

A partir de la matriz del diseño se realizaron todas las experiencias para la preparación de las curvas de calibrado. Mediante el tratamiento matemático correspondiente se concluye que las condiciones óptimas son las que aparecen en la Tabla 4, que han sido obtenidas del ANOVA que de manera gráfica se observa en la Fig. 4.

Como se puede apreciar, el valor de la longitud de onda de 525 nm se aproxima al recomendado por la NOM-AA-46-1981 (535 nm), y los demás parámetros se modifican. En tales condiciones se realizaron las experiencias confirmatorias y la curva de calibrado final correspondiente. En todos los casos se

Tabla 1. Variables de control para el diseño experimental de optimización.

Factores o variables de control	Longitud de onda (nm)	Volumen de HCl conc. a adicionar (mL) "B"	Tiempo de calentamiento 35 °C-45 °C (min) "C"	Volúmenes de aforo de los estándares (mL) "D"
Niveles de los factores				
Mínimo	525	5.0*	15*	25
Máximo	535*	10.0	30	35* <sup>(1)</sup>

**Nota:** Los valores de los niveles señalados (\*) son los recomendados por la NOM. La técnica señala el volumen de 35 mL, como no son disponibles matraces volumétricos para aforar y ganar en precisión de los resultados, se tomó la decisión de volúmenes de 25 mL (clase A) para el aforo.

**Tabla 2.** Factores o variables considerados como Ruido (R).

Factores o variables de Ruido	pre-reducción	Medio de preparación de estándares
Niveles de los factores		
Mínimo	Sin	Ácido (pH = 0.0 con HNO <sub>3</sub> )
Máximo	Con*	Alcalino (pH = 14.00 con NaOH)*

**Nota:** Los valores de los niveles señalados (\*) son los recomendados por la NOM.

**Tabla 3.** Matriz del diseño experimental.

Experimentos	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D	Factor Ruido (Pre-reducción)	
					Nivel 1 (sin)	Nivel 2 (con)
1	1	1	1	1	1	2
2	1	1	1	2	3	4
3	1	2	2	1	5	6
4	1	2	2	2	7	8
5	2	1	2	1	9	10
6	2	1	2	2	11	12
7	2	2	1	1	13	14
8	2	2	1	2	15	16

**Nota:** Esta matriz de diseño es la misma para el segundo factor de ruido (medio ácido y alcalino).

encontró que los mejores resultados se logran sin pre-reducción como factor de ruido, a diferencia de lo que se señala en la NOM. Se llegó a la curva de calibrado para las condiciones optimizadas, con una correlación aceptable  $r^2 = 0.9942$  y una desviación estándar ( $s$ ) de 0,0079. La ecuación de la línea recta fue:

$$A = 0.069 + 0.002[\text{As(III)}]$$

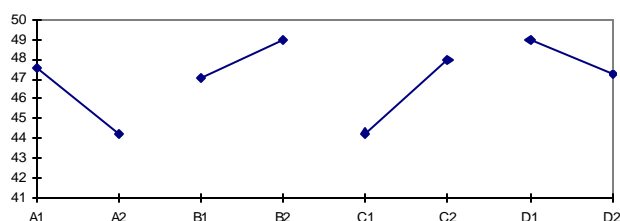
Con ello se logró un límite de detección de 0.028 mgL<sup>-1</sup>, calculado a partir del valor medio de 20 determinaciones de la señal de absorbancia con el blanco ( $A_b$ ) y su desviación estándar ( $s_b$ ):

$$A_m = A_b + ks_b, \text{ siendo } k = 3$$

Tomando entonces la expresión:

$$\text{Límite de detección} = C_m = [A_m - A_b] / m$$

donde:  $C_m$  es la concentración mínima de analito que puede detectarse para un 95 % como nivel de confianza y  $m$  es la pendiente de la recta [24].



**Fig. 4.** ANOVA. Criterio "mayor-mejor". Variable A (longitud de onda) a nivel 1; Variable B (Volumen de HCl conc. a adicionar) a nivel 2; Variable C (Tiempo de calentamiento) a nivel 2 y Variable D (Volumen de aforo de los estándares) a nivel 1.

Esto significa que se ha logrado optimizar esta técnica, para realizar análisis de arsénico en aguas de consumo humano. Se ha logrado disminuir el límite de detección planteado por la NOM-AA-46-1981 en aproximadamente 3.5 veces (desde 0.10 mgL<sup>-1</sup> a 0.028 mgL<sup>-1</sup>).

En la segunda serie de experimentos (Factor de ruido: medio ácido o medio alcalino en la preparación del patrón estándar), se encontraron los mismos resultados anteriores, pero trabajando en medio alcalino, tal y como recomienda la NOM. En este caso se logra mejorar la correlación lineal de la curva de calibrado con respecto a la anterior ( $r^2 = 0.9978$  y una desviación estándar de 0,0044; disminuyendo el valor del intercepto en el origen. La ecuación de la línea recta fue:

$$A_m = 0.055 + 0.002[\text{As(III)}]$$

Para desarrollar de forma confirmatoria las posibilidades reales de aplicación de la técnica modificada, lo cual permite que pueda ser aplicado este método espectrofotométrico como método de rutina en el control de calidad del agua potable a suministrar a la población de Zimapán, sin grandes costos por inversiones en equipos de absorción atómica, se procedió a analizar muestras traídas del Distribuidor General de aguas de pozos de Zimapán (salida a los consumidores). Se les realizaron las determinaciones correspondientes por espectroscopía de absorción atómica con generación de hidruros (AA-GH) por tratarse de una técnica con un límite de detección de 0.002 mgL<sup>-1</sup> y por la técnica establecida por la NOM-AA-46-1981 con las modificaciones requeridas según las evaluaciones de optimización realizadas.

Asimismo se les realizaron los análisis a las mismas aguas, luego de haberlas pasado a través de resinas de intercambio iónico, como método en evaluación para disminuir los contenidos de las especies arsenicales contenidas en las mis-

**Tabla 5.** Resultados comparativos de los experimentos confirmatorios.

Nº Análisis	Análisis de arsénico por absorción atómica con generación de hidruros (mgL <sup>-1</sup> )		Análisis según NOM-AA-46-1981 modificada, en medio alcalino. (mgL <sup>-1</sup> )	
	Agua del distribuidor	Después de la columna de intercambio iónico	Agua del distribuidor	Después de la columna de intercambio iónico
1	0.499	< 0.002	0.460	< 0.028
2	0.493	< 0.002	0.495	< 0.028
3	0.493	< 0.002	0.513	< 0.028
4	0.497	< 0.002	0.530	< 0.028
5	0.496	< 0.002	0.496	< 0.028
Media	0.496	< 0.002	0.499	< 0.028
Desv. est.	0.003	—	0.026	—
% Desv. estándar relativa	0.526	—	5.211	—

mas. Los análisis fueron realizados en cinco réplicas y los resultados son los que se muestran en la siguiente Tabla 5. Como se aprecia, la comparación estadística de las medias arrojan similares resultados.

Además se puede apreciar, tanto por el método de AA-GH como por el método propuesto por la NOM-AA-46-1981 con las modificaciones requeridas (trabajando en medio alcalino), que se alcanzan resultados con porcentajes de desviación estándar relativa (% DER) muy buenos (< de un 6 %).

## Referencias

- Cárdenas, V. J. *Geological-Mining monograph of the State of Hidalgo*. Secretaría de Energía Minas e Industria Paraestatal, Subsecretaría de Minas e Industria básica. Consejo de recursos Minerales. Pub. M-3e, **1992**, 96.
- Núñez, B. J. *Evaluación Hidrológica de la Cuenca de Zimapán y sus implicaciones con la presencia de Arsénico*. Informe final. IICT-UAEH. Inédito, **1999**.
- Burriel, M. F. Lucena, C. F. Arribas, J. S y J. H. Méndez. *Química Analítica Cualitativa*. Ed. Paraninfo. Madrid, España, **1994**.
- Armienta, M. A.; Rodríguez, R.; Aguayo, A.; Cenicerros, N.; Juárez, F.; Cruz, O.; Villaseñor, G. Point and regional sources of arsenic in the groundwater of Zimapán, Mexico. *Acta Univ. Carol. Geol.* **1995**, 39, 285-290.
- NOM-127-SSA1-1996. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación. 18-01-96.
- Vargas, P. *Datos demográficos del Estado de Hidalgo*. Editora UAEH. **1994**, 94-96.
- Galvão, L. A. C.; Corey, G. *Arsénico. Serie Vigilancia* 3. Ed. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud y Organización Mundial de la Salud. **1987**.
- Batsheba, A. G. *Drinking water regulations in the United States of America*. **1996**, 1-15.
- Boletín Oficial del Estado (BOE)* del 8 de Agosto de 1985. Ley 29 de 1985. Ley de aguas. **1985**. Vigente desde 13.08.85, 25-123.
- Ferguson, J. E. *The heavy metals elements: Chemistry environmental impact and health effects*. Pergamon Press. Oxford. **1990**, 211-212.
- Vegas, T. J. C. 1997. Tesis de Licenciatura. Universidad de Valladolid, España.
- Berman, E. *Toxic metals and their analysis*. Ed. Heyden International topics in Science. London. **1980**, 293.
- Chen, Ch. J.; Lin, L. J. Human carcinogenicity and atherogenicity induced by chronic exposure to inorganic arsenic. Nriagu, J. O. Ed. *Arsenic in the environment. Part II. Human Health and Ecosystem Effects. Advances in Environmental Science and Technology*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA. **1994**. Vol. 27. Chapter 6. 109-131 pp.
- Naqvi, S. M.; Vaishnavi, Ch.; Singh, H. Toxicity and metabolism of arsenic in vertebrates. Nriagu, J. O. Ed. *Arsenic in the environment. Part II. Human Health and Ecosystem Effects. Advances in Environmental Science and Technology*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA. **1994**. Vol. 27. Chapter 4. 55-91 pp.
- Viessman, Jr. W.; Hammer, M. J. *Water Supply and Pollution Control*. Fifth Ed. Ed. Harper Collins College Publishers, **1993**.
- Boletín Oficial del Estado (BOE)*. Calidad de las aguas destinadas al consumo humano. Subdirección General de Sanidad Ambiental. Dirección General de Salud Pública. Ministerio de Sanidad y Consumo. España, **1997**. 16-10-97.
- NOM-127-SSA1-1994. Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación. 22-11-00.
- Rojas, H. A. Tesis Doctoral. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. UAM-Iztapalapa, México, **1995**.
- Ringbom, A. Formación de complejos en química analítica. Ed. Alambra, S. A. España, **1979**, pág 458.
- Taras, J. M.; Greenberg, A. E.; Hoak, R. D.; Rand, M. C. *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 13th edition, Ed. APHA, AWWA, WPC. Washington, USA, **1971**.
- NOM-AA-46-1981. Protección del medio ambiente. Análisis de agua. Determinación de arsénico (Método Espectrofotométrico). Diario Oficial de la Federación. 21-04-82.
- Vogel, A. I. *Vogel's Textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis*. 5th edition, Ed. Longman. USA, **1979**, 228 pp.
- Taguchi, G. *System of experimental design*. Vol. 1 y 2. Eds. Quality Resources, Kraus and American Supplier Institute. USA, **1991**.
- Skoog, D.; Leary, J. *Análisis Instrumental*. Cuarta edición. Editorial McGraw-Hill, **1998**, 6-9.