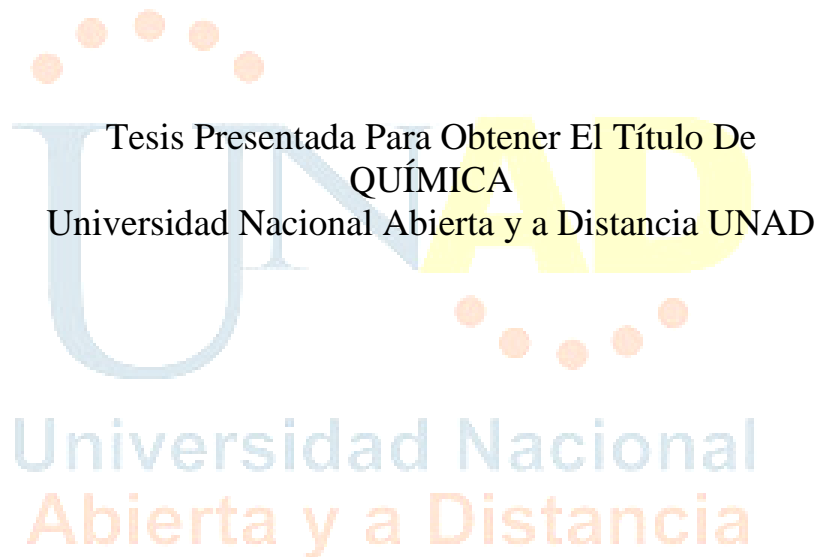


**IMPLEMENTACIÓN Y ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO PARA LA
DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO EN MUESTRAS DE AGUAS EN
INFLUENCIA MINERA POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN
ATÓMICA GENERADOR DE HIDRUROS**



Annie Alexandra Arango Escobar
10 de enero de 2020

Dedicatoria

Dedico esta tesis de grado a mis padres, mi esposo y mis hijos los cuales son el motor fundamental que me impulsan cada día a ser mejor, sus enseñanzas, su amor, su educación y sus valores, me han permitido crecer como ser humano. Estas letras no alcanzarían a expresar el amor que tengo para ustedes y solo deseo brindarles lo mejor que esté en mis manos como parte del cariño recibido.

A Dios el cual me ha dado la vida y que estoy segura de que nos acompaña a cada instante, a cada segundo y que sé que nada se mueve sin su voluntad.



Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Abierta y a Distancias por abrirme sus puertas a un nuevo mundo de conocimiento, a sus docentes por la formación académica y especialmente al acompañamiento brindado por nuestra tutora acompañante de tesis Claudia Marín.

Al Servicio Geológico Colombiano que me permitió llevar a cabo este proyecto de grado aplicado, por darme las herramientas, equipos, locaciones y recursos para el desarrollo del mismo, esperando haber contribuido en parte al respaldo y voto de confianza.



Resumen

El Arsénico presente en suelos, rocas y menas de oro, es un metaloide que en condiciones climáticas naturales presenta un alto grado de movilidad, principalmente por la liberación de minerales ricos en arsénico durante la extracción minera de otros compuestos característicos de la mena (Flores y Pérez, 2009). En consecuencia, se puede detectar arsénico en torno a zonas mineras, donde la concentración máxima permitida en vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas (ARND) a cuerpos de aguas superficiales de actividades de minería es de 0.10mg, que de acuerdo con la resolución 0631 de 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, puede generar toxicidad en el ambiente (Ministerio De Ambiente Y Desarrollo Sostenible, 2015).

Por esta razón fue necesario implementar y estandarizar una metodología para la determinación de arsénico por Espectrofotometría de Absorción Atómica – Generador de Hidruros en muestras de aguas provenientes del proceso de beneficio de oro, como metodología analítica para el Servicio Geológico Colombiano, contribuyendo en la propuesta de rutas geometalúrgicas ambientalmente sostenibles.

En el desarrollo de esta metodología, se demostró mediante análisis estadísticos que se cumplen con los criterios de aceptación establecidos en el protocolo de validación, se determinaron parámetros estadísticos para la implementación y estandarización, tales como: rango lineal de 0.00 – 30.0 μ g/L, límites de detección y cuantificación de 0.5260 μ g/L y 0.8009 μ g/L respectivamente, además, se determinó precisión y exactitud con un nivel de confianza del 95% (Miller y Miller, 1988; Quattrocchi. Andrizzi y Laba, 1992).

Palabras clave: Arsénico, vertimientos, minería, espectrofotometría, validación.

Abstract

The Arsenic present in soils, rocks and gold ores, is a metalloid that in natural climatic conditions presents a high degree of mobility, mainly due to the release of minerals rich in arsenic during the mining of other characteristic compounds of the ore (Flowers and Pérez, 2009). Consequently, arsenic can be detected around mining areas, where the maximum concentration allowed in point discharges of non-domestic wastewater (ARND) to surface water bodies of mining activities is 0.10mg, which according to resolution 0631 2015 of the Ministry of Environment and Sustainable Development, may generate toxicity in the environment (Ministry of Environment and Sustainable Development, 2015).

For this reason it was necessary to implement and standardize a methodology for the determination of arsenic by Atomic Absorption Spectrophotometry - Hydride Generator in water samples from the gold benefit process, as an analytical methodology for the Colombian Geological Service, contributing to the proposal of environmentally sustainable geometallurgical routes.

In the development of this methodology, it was demonstrated through statistical analysis that the acceptance criteria established in the validation protocol are met, statistical parameters were determined for implementation and standardization, such as: linear range of 0.00 - 30.0 $\mu\text{g} / \text{L}$, Limits of detection and quantification of 0.5260 $\mu\text{g} / \text{L}$ and 0.8009 $\mu\text{g} / \text{L}$ respectively, in addition, precision and accuracy were determined with a confidence level of 95% (Miller and Miller, 1988; Quattrocchi. Andrizzi and Laba, 1992).

Keywords: Arsenic, dumping, mining, spectrophotometry, validation.

Tabla de Contenido

Resumen.....	iv
Abstract.....	v
Tabla de Contenido.....	vi
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas.....	ix
Introducción.....	1
Capítulo 1. Antecedentes y Contexto.....	2
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.1.1 Situación Problema.....	2
1.2 Justificación.....	2
1.3 Objetivos.....	3
1.3.1 Objetivo General.....	3
1.3.2 Objetivos Específicos.....	3
Capítulo 2. Revisión de la Literatura.....	4
2.1 Marco contextual.....	4
2.1.1 Generalidades del Arsénico.....	4
2.1.2 Técnicas para determinar arsénico.....	5
2.1.3 Fundamentos de espectroscopia de absorción atómica.....	6
2.1.3.1 Componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica.....	7
2.1.3.2 Técnica de AAS con generación de hidruros.....	7
2.1.4 Validación de métodos analíticos:.....	8
2.1.4.1 Parámetros estadísticos de validación.....	8
2.1.5 Actividad minera.....	10
2.1.6 Normatividad.....	10
Capítulo 3. Metodología de la Investigación.....	12
3.1 Tipo de Investigación, Cuantitativa.....	12
3.2 Ruta Metodológica.....	13
3.2.1 EQUIPOS Y MATERIALES.....	13
3.2.1.1 Reactivos y materiales.....	13
3.2.1.2 Condiciones del equipo.....	13
3.2.2 PROCEDIMIENTO.....	14
3.2.2.1 Diseño experimental.....	14
3.2.2.2 Preparación de la muestra.....	15
3.2.2.3 Preparación de la curva de calibración.....	16
3.2.3 PROCESO DE VALIDACIÓN.....	17
3.2.3.1 Determinación de rango lineal para el Arsénico.....	17
3.2.3.2 Determinación del límite de detección y límite de cuantificación.....	17
3.2.3.2.1 Límite de detección y de cuantificación del método y del instrumento..	18
3.2.3.3 Determinación de la precisión.....	18

3.2.3.3.1	Repetibilidad del instrumento.	18
3.2.3.3.2	Repetibilidad del método.	18
3.2.3.3.3	Reproducibilidad.	18
3.2.3.4	Exactitud.	18
3.2.3.3.3	Porcentaje de recuperación.	18
3.2.3.5	Selectividad.	19
3.2.3.6	Robustez.	19
Capítulo 4.	Resultados y discusión.	20
4.1	Resultados del rango lineal para el Arsénico.	20
4.1.1	Resultados de la regresión:	21
4.2	Resultados del límite de detección y de cuantificación del método y del instrumento.	22
4.3	Resultados de la precisión.	24
4.3.1	Repetibilidad del instrumento.	24
4.3.2	Repetibilidad del método.	24
4.3.3	Reproducibilidad.	25
4.4	Exactitud.	26
4.4.1	Porcentaje de recuperación.	26
4.5	Selectividad.	27
4.6	Robustez.	27
Conclusiones y recomendaciones	29
Lista de referencias	30
Anexos	32

Lista de figuras

Grafico 1. Componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica	7
Grafico 2. Espectrofotómetro de Absorción Atómica y soluciones de Arsénico para lectura. Fuente: Autor.	12
Grafico 3. Zona de muestreo, La Sierra-Cauca. Fuente: Servicio Geológico Colombiano.....	12
Grafico 4. Análisis de Arsénico en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica-Generador de Hidruros. Fuente: Autor.	14
Grafico 5. Linealidad teórica de As	15
Grafico 6. Sitio de toma de muestra. Fuente: Servicio Geológico Colombiano.....	15
Grafico 7. Curva de calibración para determinación de la linealidad en la determinación de As	20
Grafico 8. Curva de concentración vs absorbancia para la determinación de el LD y LC.....	22
Grafico 9. Curva de concentración vs desviaciones para determinar el LD y LC.....	23



Lista de tablas

Tabla 1. Datos de concentración y respuesta instrumental para determinar rango lineal en la determinación de arsénico.....	20
Tabla 2. Resultados de la regresión lineal para la curva de arsénico, S es la desviación estándar.	21
Tabla 3. Resultados de las lecturas de los puntos para la determinación del límite de detección y límite de cuantificación del método y del instrumento.	22
Tabla 4. Resultados del LD y LC para la determinación de arsénico por absorción atómica- generador de hidruros.	23
Tabla 5. Datos de repetibilidad para evaluar precisión del instrumento.....	24
Tabla 6. Datos de repetibilidad para evaluar precisión del método.....	24
Tabla 7. Resultados de la determinación de la reproducibilidad del método de determinación de arsénico en diferente día.	25
Tabla 8. Datos en el análisis de porcentaje de recuperación del método.....	26
Tabla 9. Resultado estadístico del porcentaje de recuperación obtenido.....	26
Tabla 10. Resultados de la determinación de la robustez del método de determinación de arsénico.	27
Tabla 11. Resultados estadísticos de los valores de arsénico determinados en diferente día.	27
Tabla 12. Resultados de los valores de t obtenidos para evaluar si existe diferencia entre los promedios de los resultados de arsénico obtenidos en diferente día.	28

Introducción

La validación de los métodos para la cuantificación de Arsénico (As) es de gran importancia, este elemento en su forma inorgánica y orgánica está distribuido ampliamente en la corteza terrestre y puede encontrarse combinado con el oxígeno, cloro, y azufre formando compuestos inorgánicos. Las altas concentraciones de As se encuentran en depósitos minerales y en áreas de actividad térmica elevada. El As presente en el aire se deposita en el suelo o se remueve por medio de la lluvia, donde muchos de sus compuestos se solubilizan, en plantas y animales, se combinan con el carbono y el hidrógeno para formar compuestos orgánicos. Se pueden encontrar en zonas mineras niveles tóxicos de As que pueden afectar el medio ambiente, Todo esto conduce a la necesidad de implementar un método que permita determinar As en muestras de aguas de influencia minera, como parámetros de análisis adecuados para la validación del método; con el propósito de asegurar que los resultados obtenidos sean certeros y confiables.

En este trabajo se desarrolla el protocolo a seguir guiándose con el método de referencia del IDEAM Código: TP0096 Versión: 02 (Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM, 2004), para realizar la validación del método para la determinación de As total presente en muestras de minerales las cuales se analizaron empleando Espectrofotometría de Absorción Atómica por la técnica de Generación de Hidruros. Para ello se trabaja con parámetros seleccionados de la guía: Eurachem, “Métodos Analíticos en Laboratorio para la Validación de Métodos y temas relacionados”. Todos estos parámetros son necesarios para la validación de un método analítico entre ellos: linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud y precisión (MAMANI, 2016).

Capítulo 1. Antecedentes y Contexto

1.1 Planteamiento del problema

1.1.1 Situación Problema

El Arsénico, en fuentes naturales se presenta en forma de rocas sedimentarias y rocas volcánicas, y en aguas geotermales; además se presenta en la naturaleza con mayor frecuencia como sulfuro de arsénico y arsenopirita que se encuentran como impurezas de los depósitos mineros, o como arsenato o arsenito en las aguas superficiales y subterráneas (Flores & Pérez, 2009). Debido a esto, los posibles modos de exposición son contacto, digestión e inhalación. En Colombia la concentración máxima permitida en vertimientos puntuales de aguas residuales no domésticas (ARND) a cuerpos de aguas superficiales de actividades de minería es de 0.10mg/L según la Resolución 631 de 2015 del Ministerio De Ambiente y Desarrollo Sostenible (Ministerio De Ambiente Y Desarrollo Sostenible, 2015), si se encuentran por encima estos niveles de concentración del arsénico, este puede afectar la salud del hombre, la fauna y flora. Por esta razón, en el Servicio Geológico Colombiano se requiere evaluar el contenido de Arsénico en todas las zonas de influencia minera en Colombia, las muestras ya fueron recolectadas anteriormente en varias zonas del país, en uno de los proyectos del Servicio Geológico Colombiano, para realizar la implementación y validación del método de As se escogió la zona de Almaguer, La Sierra y Bolívar – Cauca, bajo la metodología de espectrofotometría de Absorción Atómica, siguiendo las condiciones teóricas del equipo y evaluando los parámetros estadísticos de validación; y así poder aplicar esta metodología en análisis posteriores.

1.2 Justificación

Aunque ya existen metodologías para determinar As en diferentes tipos de muestras como aguas potables, orina, alimentos, minerales, etc., y se han utilizado diferentes técnicas analíticas dependiendo ya sea de la concentración de As en las muestras de interés. Entre las técnicas más utilizadas para la determinación propiamente dicha se encuentran la espectrofotometría UV-VIS y las espectrometrías atómicas (AAS, ETAAS, AFS, ICPOES, ICP-MS), que en el caso de necesidad de determinar las diferentes especies se suelen acoplar a diferentes métodos cromatográficos como por ejemplo HPLC (Martínez & Gasquez, 2005). En el Servicio Geológico Colombiano con sede en Cali es necesario implementar un método para llevar a cabo la determinación de As, por el método de Absorción Atómica-Generación de Hidruros, por ser un elemento peligroso para el medio ambiente y salud humana, en especial en zonas de influencia minera, con esta información se amplía la caracterización de las muestras que se analizan actualmente de dichas zonas para los proyectos en desarrollo en el Servicio Geológico Colombiano y tener el aseguramiento de calidad de los resultados realizando la validación.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Estandarizar una metodología para la determinación de As por Espectrometría de Absorción Atómica – Generador de Hidruros en muestras líquidas como vertimientos, aguas superficiales y aguas en contacto con el sedimento activo de quebradas provenientes del proceso de beneficio de oro de la zona de La sierra-Cauca.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Determinar los equipos, materiales y condiciones requeridas del equipo de Absorción Atómica.
- Determinar la zona y la muestra para realizar la validación.
- Determinar los parámetros de validación dependiendo del tipo de método a evaluar.
- Determinar el rango lineal en el cual el método se puede utilizar con un nivel de confianza del 95%.
- Determinar los límites de cuantificación y límites de detección en los cuales se puede trabajar el método con un nivel de confianza estadísticamente aceptable.
- Evaluar la precisión y la exactitud del método con niveles de confianza del 95%.

Capítulo 2. Revisión de la Literatura

2.1 Marco contextual

2.1.1 Generalidades del Arsénico.

El As se encuentra presente en la atmósfera, suelo, rocas, cuerpos de agua, minerales y organismos de formas inorgánica, orgánica y metilada. La problemática del arsénico es el resultado de su fácil movilización bajo condiciones naturales. Sin embargo, el hombre ha tenido un importante impacto en la generación de formas tóxicas del As a través de la actividad minera, uso de combustibles fósiles, de pesticidas orgánicos, herbicidas y desecantes agrícolas, así como el uso del arsénico como un aditivo de alimentos para ganado y aves de corral.

El arsénico se puede encontrar en diferentes estados de oxidación: arseniato As (V), arsenito As (III), As elemental (0) y arseniuro As (-III); encontrándose más frecuentemente como arsenito o arseniato. El arsenito es 70 veces más tóxico que las especies metiladas y 10 veces más tóxico que el arseniato, el cual es poco soluble en agua y, por tanto, menos biodisponible.

Cuando el arsénico se encuentra en formas insolubles, como un mineral en combinación con sulfuro y hierro: oropimente (por ejemplo: trisulfuro de arsénico As_2S_3) y rejalgar (por ejemplo: Arsenopirita, también llamada mispíquel, es un mineral de fórmula química FeAsS)⁸, no se considera tóxico. En cambio, cuando se encuentra en formas solubles, como As (III) y As (V), es tóxico para los organismos vivos.

La presencia de As (V) y As (III) depende de factores físicos, químicos y biológicos, en este último, los microorganismos juegan un papel fundamental, ya que muchas bacterias son capaces de transformar As (III) a As (V) y viceversa, como un mecanismo de defensa de algunas especies bacterianas.

El estado de oxidación del As y su movilidad se controlan fundamentalmente por las condiciones redox (potencial redox Eh) y el pH. En sistemas acuosos, el As se encuentra, en general, como especie disuelta, formando oxianiones.

El As (III) se encuentra como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación ($\text{H}_4\text{AsO}_3^{3+}$, $\text{H}_2\text{AsO}_3^{-}$, HAsO_3^{-2} y AsO_3^{-3}), los cuales, en condiciones oxidantes, son dominantes a pH alcalinos. Sin embargo, la forma sin carga del As (III) [$\text{As}(\text{OH})_3$] es dominante en ambientes reducidos y anóxicos, siendo así el más tóxico y difícil de eliminar. Por su parte el As (V) está presente en la forma H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_4^+ , HAsO_4^{-2} y AsO_4^{-3}), siendo dominante bajo condiciones oxidantes a pH ácidos en ambientes acuosos y aeróbicos.

La comprensión del comportamiento geoquímico del arsénico y su movilización es importante para el desarrollo de estrategias que ayuden en la descontaminación de agua y suelo afectados por la contaminación de arsénico (Rangel, Montañez, Luévanos & Balagurusamy, 2015).

Observación: Los primeros síntomas de la exposición prolongada a altos niveles de arsénico inorgánico (por ejemplo, a través del consumo de agua y alimentos contaminados) se observan generalmente en la piel e incluyen cambios de pigmentación, lesiones cutáneas y durezas y callosidades en las palmas de las manos y las plantas de los pies (hiperqueratosis). Estos efectos se producen tras una exposición mínima de aproximadamente cinco años y pueden ser precursores de cáncer de piel.

Además de cáncer de piel, la exposición prolongada al arsénico también puede causar cáncer de vejiga y de pulmón. El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) ha clasificado el arsénico y los compuestos de arsénico como cancerígenos para los seres humanos; el arsénico presente en el agua de bebida también ha sido incluido en esa categoría por el CIIC.

Entre los demás efectos perjudiciales para la salud que se pueden asociar a la ingesta prolongada de arsénico destacan los que siguen: problemas relacionados con el desarrollo, neurotoxicidad, diabetes y enfermedades pulmonares y cardiovasculares. (Organización Mundial de la Salud, 2018).

2.1.2 Técnicas para determinar arsénico.

Cuando se procede al análisis de muestras con muy bajo contenido de arsénico, la técnica de generación de hidruros (GH) combinada con la detección por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) es una de las alternativas más eficaces. Las principales ventajas de la combinación de la GH con la EAA sobre otras técnicas de Absorción Atómica como los métodos de llama u horno de grafito son el incremento en la eficiencia de atomización, la mayor selectividad debido a que el analito es separado de la matriz como un compuesto volátil y límites de detección en el intervalo de los microgramos por litro o inferiores.

A partir de los años setenta se han publicado numerosos trabajos dedicados a describir y comparar métodos que permiten la identificación y determinación cuantitativa de las diferentes especies de As presentes en las más disímiles matrices, pudiéndose concluir que la separación mediante técnicas cromatográficas como la cromatografía gaseosa (GC) o la cromatografía líquida de alta resolución (CLAR) y la reducción selectiva en diferentes medios de reacción y a diferentes valores de pH son los procedimientos más utilizados para la especiación de arsénico.

La CLAR constituye la técnica cromatográfica más ventajosa para la especiación de As, pues mediante esta el analito puede ser separado directamente sin necesidad de derivatizarlo como en la cromatografía gaseosa, se minimizan las interferencias químicas y se solucionan los problemas de que no todas las especies de As pueden ser convertidas en sustancias volátiles. Al emplear la reducción selectiva es necesario reducir el arsénico pentavalente a trivalente, debido a que la

cinética de formación del hidruro del As (V) es inferior. Con este objetivo, generalmente se incluye una etapa de pre-reducción, con KI sólo o combinado con ácido ascórbico, en la preparación de la muestra. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, como concentraciones elevadas de ácido y agente reductor, se puede lograr igual sensibilidad en la determinación para ambas especies.

En este caso se utilizará la técnica de absorción atómica con acople de generación de hidruros porque es precisa y se cuantifica en ppb o $\mu\text{g/L}$, que implica la generación de arsina (AsH_3) por medio de un agente reductor (Borohidruro de sodio) y su arrastre con gas inerte (Argón) a una celda de cuarzo caliente en donde se descompone en Arsénico elemental e hidrógeno.

En el Ácido Arsenioso, el Arsénico (III) es instantáneamente convertido por el reactivo borohidruro de sodio en solución ácida en su respectivo hidruro (arsina). El hidruro es arrastrado continuamente con argón o nitrógeno dentro de un atomizador apropiado de un espectrómetro de Absorción Atómica y convertido en átomos en fase gaseosa.

El agente reductor Borohidruro (por generación de hidruros) en una celda apropiada de reacción, minimiza la dilución del hidruro por el transporte del gas y su rápido abastecimiento para la determinación sensible del arsénico (Quevedo, Luna, Carballeira & Rodríguez, 2003).

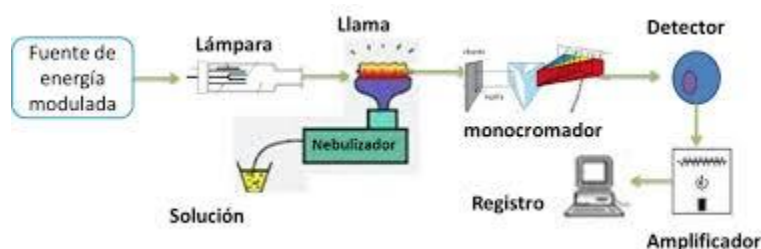
2.1.3 Fundamentos de espectroscopia de absorción atómica.

La espectroscopia de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la ley de Beer, que relaciona esta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores.

La EAA en flama es a la fecha la técnica más ampliamente para determinar elementos metálicos y metaloides. Esta técnica tiene grandes convenientes y es de costo relativamente bajo, pudiéndose aplicar tal técnica a una gran variedad de muestras.

Acoplado un instrumento de Absorción Atómica a un horno de Grafito y a un generador de hidruros se alcanzan límites de detección hasta de $\mu\text{g/L}$, lo cual lo hace indispensable en áreas como son: estudios de contaminación ambiental, análisis de alimentos, análisis de aguas potables y residuales, diagnóstico clínico, etc.

2.1.3.1 Componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica.



*Grafico 1. Componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica
Fuente: CienciAcierta Revista científica, tecnológica y humanística (2016).*

- 1) Una fuente de radiación que emita una línea específica correspondiente a la necesaria para efectuar una transición en los átomos del elemento analizado.
- 2) Un nebulizador, que, por aspiración de la muestra líquida, forme pequeñas gotas para una atomización más eficiente.
- 3) Un Quemador, en el cual por efecto de la temperatura alcanzada en la combustión y por la reacción de combustión misma, se favorezca la formación de átomos a partir de los componentes en solución.
- 4) Un sistema óptico que separe la radiación de longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones que entran a dicho sistema.
- 5) Un detector o transductor, que sea capaz de transformar, en relación proporcional, las señales de intensidad de radiación electromagnética, en señales eléctricas o de intensidad de corriente.
- 6) Un amplificador o sistema electrónico, que como su nombre lo indica amplifica la señal eléctrica producida, para que en el siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes.
- 7) Por último, se requiere de un sistema de lectura en el cual la señal de intensidad de corriente sea convertida a una señal que el operario pueda interpretar (ejemplo: transmitancia o absorbancia). Este sistema de lectura, puede ser una escala de aguja, una escala de dígitos, un graficador, una serie de datos que pueden ser procesados a su vez por una computadora, etc. (Universidad Autónoma de Chihuahua, 2000).

2.1.3.2 Técnica de AAS con generación de hidruros.

La técnica de AAS acoplada al generador de hidruros es adecuada para elementos que formen hidruros volátiles como As, Sn, Bi, Sb, Te, Ge y Se; cuando reaccionan ante un agente reductor, como el borohidruro sódico.

Ventajas:

- Separación de elementos específicos como hidruros que pueden eliminar la interferencia de la matriz

- Buena sensibilidad debido al 100% de eficacia de muestreo
- Buena precisión
- Más rápido que AA de cámara de grafito.

Limitaciones:

- Limitado a elementos específicos
- Algunas interferencias químicas
- Requiere una preparación de muestra específica (el analito debe convertirse a un estado de oxidación específico) (Agilent Technologies, 2016).

2.1.4 Validación de métodos analíticos:

La validación consiste, en esencia, en confirmar y documentar que los resultados emanados de la aplicación de un método de análisis son confiables, y evidentemente todo nuevo método analítico debe validarse para demostrar su idoneidad.

2.1.4.1 Parámetros estadísticos de validación

En un ensayo de validación deben considerarse los siguientes parámetros:

Selectividad

La especificidad se refiere a la propiedad del método de producir una señal medible debida sólo a la presencia del analito, libre de interferencia de otros componentes en la matriz de la muestra.

Linealidad

La linealidad de un método analítico se refiere a la proporcionalidad entre la concentración de analito y su respuesta. Este paso de la validación es necesario si se va a trabajar con un solo estándar en las determinaciones de rutina, aunque pueden aceptarse métodos no lineales, si se opera con estándares múltiples cada vez. Además, conjuntamente se determina el rango lineal, es decir, el intervalo comprendido entre la concentración mínima y máxima de analito para el cual el método ha sido probado y dentro del cual se puede efectuar el dosaje por interpolación en una curva estándar.

Precisión

La precisión está relacionada con la disposición de las medidas alrededor de su valor medio o central y corresponde al grado de concordancia entre ensayos individuales cuando el método se aplica repetidamente a múltiples alícuotas de una muestra homogénea.

La precisión de un método *analítico debe estudiarse sobre:*

- a. El sistema, evaluando la dispersión de al menos 6 mediciones del estándar

- b. El método, evaluando la dispersión de al menos 6 mediciones de la muestra final homogénea. La evaluación corresponde a todo el procedimiento, desde la preparación de la muestra hasta la medición del analito por parte del instrumento.

Exactitud

Es la cercanía del valor analítico al "valor verdadero" de concentración del compuesto de interés en el material bajo examen. Es la concordancia entre la mejor estimación de una cantidad y su valor real. La inexactitud es la diferencia numérica entre el valor promedio de un conjunto de repeticiones y el valor verdadero.

En la práctica la cercanía a un estándar de algún tipo se toma como medida de exactitud, y debe ser tan pequeña como sea posible para que el valor medido se aproxime al de referencia, o sea, la recuperación debe acercarse al 100%.

Sensibilidad

Es la pendiente de la curva respuesta -concentración, o el cambio de respuesta por unidad de concentración. Si la pendiente es empinada el método tiene alta sensibilidad y si la pendiente es poco empinada, el método posee una baja sensibilidad. En estudios de composición de nutrientes el análisis de elementos trazas requiere alta sensibilidad, lo que en la práctica se puede lograr mediante amplificación electrónica o por concentración química del analito.

Robustez.

La robustez de un procedimiento analítico es una medida de su capacidad de permanecer no afectado por pequeñas variaciones premeditadas de los parámetros del método. La robustez proporciona una indicación de la fiabilidad del método durante su uso normal (Vinagre, 1997).

Ecuación de Horwitz

Si no se dispone de un método con el cual comparar los parámetros de precisión, los valores teóricos de repetibilidad (RSDr) y precisión intermedia (RSDR), expresados como CV%, podrán calcularse aplicando la ecuación de Horwitz.

$$CV = 2^{(1-0,5LogC)}$$

Donde c es la concentración del elemento analizado expresada en ppm ó mg/L y RSDR % representa la desviación típica relativa calculada a partir de los resultados obtenidos en condiciones de precisión intermedia $[(SR / x) \times 100]$ Según Horwitz, la precisión del método analítico bajo condiciones de precisión intermedia se considera aceptable cuando su coeficiente de variación CV% experimental (RSDR) es inferior al valor calculado con la ecuación teórica.

Los valores calculados con la ecuación de Horwitz se consideran límites razonables de variabilidad que permiten comparar y calificar la precisión de cualquier método analítico en función de la concentración del analito determinado en una muestra (Departamento del Meta, 2015).

2.1.5 Actividad minera

La actividad minera se realiza en los yacimientos, extrayéndose los minerales de las rocas que concentran uno o más minerales, como oro, plata, cobre, cinc, plomo, aluminio, hierro, bauxita o estaño. También se extraen fosfatos que se usan en la agricultura, como fertilizantes.

Los yacimientos requieren ser hallados, para lo cual se realizan actividades de sondeo y perforación, para luego recién proceder a la explotación, o sea, al retiro de los minerales encontrados. Ambas actividades, de exploración y explotación, producen contaminación en el ambiente., especialmente si hay cursos fluviales cercanos, pues los residuos mineros contienen mercurio, arsénico y plomo. Para conocer si se justifica realizar las tareas de exploración y explotación se debe considerar la rentabilidad que puede obtenerse, los costos de producción y los de transporte hacia donde se hallará el mercado. Hay algunas explotaciones muy rudimentarias y otras realizadas por enormes compañías multinacionales (Deconceptos.com, 2019).

En los últimos años, la minería ha ganado importancia en el país, por su dinámica productiva y su extensión en el territorio nacional. El crecimiento de esta actividad tiene su explicación en factores externos ligados al incremento de los precios internacionales, así como en el nuevo marco de la política impulsada por los gobiernos de turno, cuyo propósito ha sido incentivar la participación de inversionistas estratégicos en los proyectos existentes en el país (Martínez, Peña, Calle & Velásquez, 2013).

2.1.6 Normatividad

El gobierno actual creó las áreas estratégicas especiales, concebidas como zonas de alto valor estratégico y potencial minero para el país, en las que autoriza la exploración y explotación de minerales bajo condiciones tecnológicas y de infraestructura adecuadas. Para la declaración de estas áreas no se tuvo en cuenta el componente ambiental, social y cultural, lo que implicó que áreas ambientales y culturales de importancia universal como son la Amazonia o el Chocó Biogeográfico, localizadas en Zonas de Reserva Forestal, estén incluidas en la oferta del país a la gran minería, obviando todos los acuerdos y mandatos de conservación sobre ecosistemas estratégicos y la biodiversidad (Ministerio De Ambiente Y Desarrollo Sostenible, 2015).

Queda como conclusión que, si bien el Código Minero parte del supuesto fundamental de generar un modelo minero en el país sostenible con el ambiente y respetuoso con las comunidades étnicas, en su desarrollo y aplicación –u omisión- se pierde esta intención, con la generación de ventajas considerables para las empresas del sector, lo que en la práctica ha dado como resultado un desarrollo minero sin control que debe ser revisado y ajustado a la realidad del país. En los dos últimos años, producto de las fallas evidentes del modelo de desarrollo minero, el país experimentó un incremento en la movilización social como mecanismo de presión para lograr cambios sustanciales en la asignación de zonas estratégicas para la minería y el mayor control a los impactos ocasionados en el medio ambiente. Sumado a esto, la Corte

Constitucional a través de varias sentencias, le ordenó al Estado tomar las medidas inmediatas para garantizar que el interés económico de la minería no prevaleciera sobre el derecho de la población a un ambiente sano (Martínez, Peña, Calle & Velásquez, 2013).

Capítulo 3. Metodología de la Investigación

3.1 Tipo de Investigación, Cuantitativa



Grafico 2. Espectrofotómetro de Absorción Atómica y soluciones de Arsénico para lectura.
Fuente: Autor.

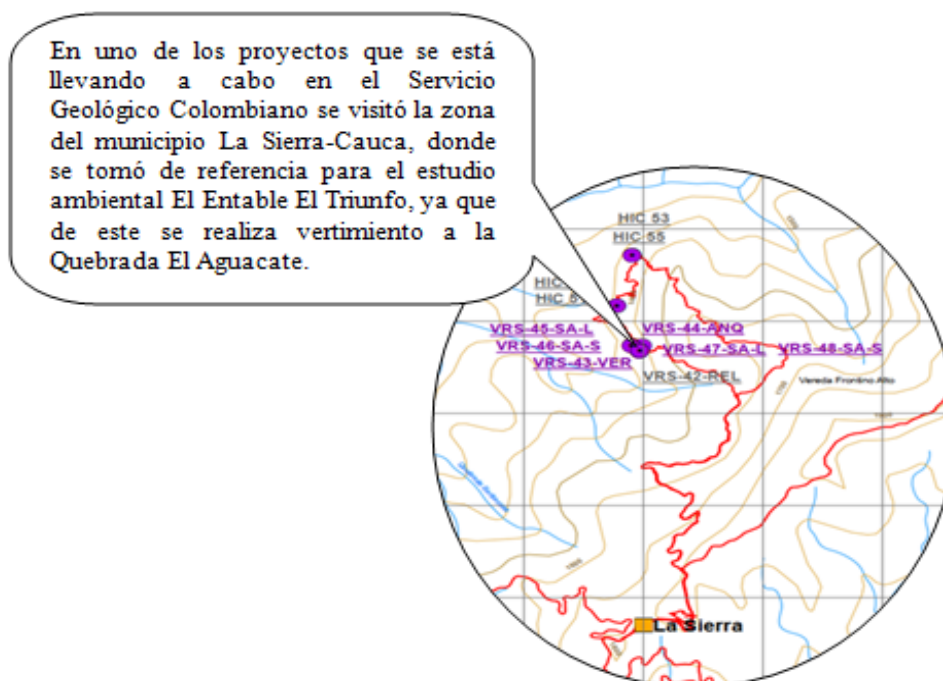


Grafico 3. Zona de muestreo, La Sierra-Cauca. Fuente: Servicio Geológico Colombiano.

A continuación, se describe detalladamente la ruta metodológica de implementación del método.

3.2 Ruta Metodológica

3.2.1 EQUIPOS Y MATERIALES

3.2.1.1 Reactivos y materiales

- Solución patrón de arsénico (As), 1000ppm Lote HC60280173 MERCK
- Borohidruro de sodio Lote K33572571 MERCK
- Hidróxido de sodio Lote B1360898 MERCK
- Ácido Clorhídrico 37% MERCK K45596117
- Yoduro de Potasio Lote B1374943 MERCK
- Ácido Ascórbico Lote K48743968 MERCK
- Pipeta de 10mL
- Balones aforados de 100mL
- Micropipetas de 100, 1000 y 5000 μ L
- Agua Desionizada.
- Balanza analítica

3.2.1.2 Condiciones del equipo.

Las lecturas de absorbancia se realizaron en un equipo de absorción atómica Thermo Elemental iCE 3000 acoplado al software Solaar V11.03 y un equipo de generador de hidruros VP-100.

Las condiciones de operación del equipo son las siguientes:

- Fuente luminosa: lámpara de cátodo hueco para arsénico referencia 18381703
- Longitud de onda: 193.7nm
- Corrección de fondo: Lámpara de deuterio
- Ancho de banda: 0.50nm
- Corriente de lámpara: 75%
- Modo vapor: Calentamiento llama
- Flujo combustible acetileno: 1.0L/min
- Velocidad flujo gas soporte: 130mL/min
- Velocidad bomba: 40rpm

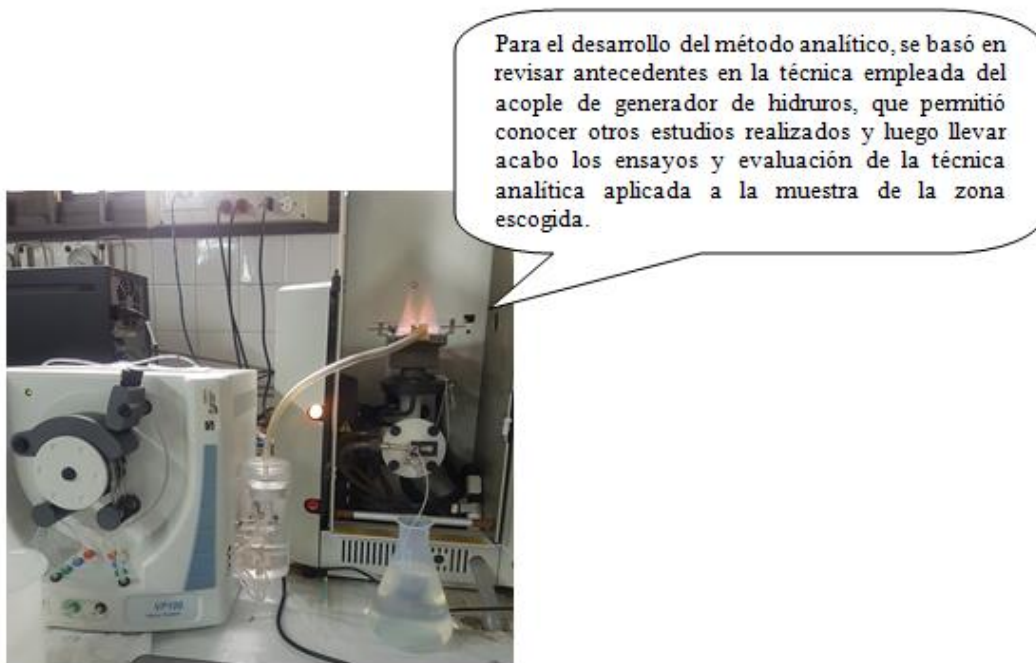


Grafico 4. Análisis de Arsénico en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica-Generador de Hidruros. Fuente: Autor.

3.2.2 PROCEDIMIENTO.

3.2.2.1 Diseño experimental.

Inicialmente se realiza una curva de 10 puntos de 0 – 50 μ g/L para determinar el rango lineal, se selecciona este rango de trabajo porque en la información que se tiene del equipo, para el método de As en la técnica de vapor se ve claramente que antes de la concentración de 50 μ g/L, la curva deja de ser lineal (Grafico 6). Para hallar el límite de detección y el límite de cuantificación se preparan estándares en concentraciones de 0.3; 0.5; 1.0 μ g/L. Para determinar la exactitud se prepara estándares de 6 μ g/L, 15 μ g/L, 24 μ g/L. Para la repetibilidad y reproducibilidad se prepara estándares de 15 μ g/L y se utiliza una muestra de un vertimiento.

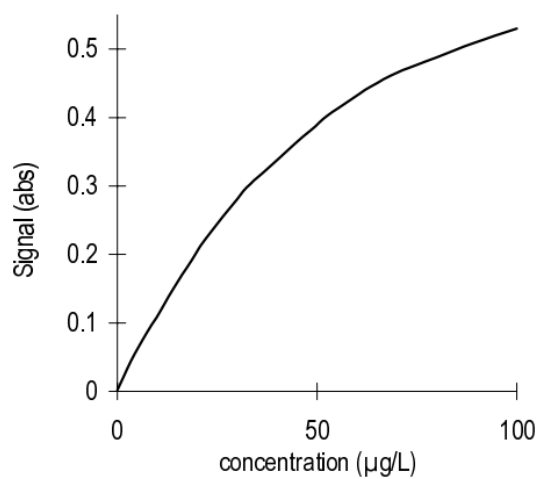
linearity

Grafico 5. Linealidad teórica de As

3.2.2.2 Preparación de la muestra.

Grafico 6. Sitio de toma de muestra. Fuente: Servicio Geológico Colombiano

El muestreo se realizó en la zona de La Sierra-Cauca el 02 de agosto de 2018, del Vertimiento del entable a Quebrada El Aguacate, la toma de la muestra se basó en el protocolo de monitoreo del agua del IDEAM realizando muestra compuesta y adaptándolo a la logística del muestreo del proyecto, en intervalos de 15 minutos en 3 submuestras y se almacena en una botella PET de 500mL, para conservarla se le agregó 5 gotas de ácido nítrico al 5% y posteriormente refrigerada a 4°C, cuando luego llega a la sede de Cali se filtra con poro de 0.45µm y se sigue conservando en nevera hasta realizar todos los análisis requeridos (Protocolo de monitoreo del agua IDEAM, 2018).

Para el análisis de arsénico se utiliza 40mL de muestra en un balón de 100mL y a esta se le adiciona 27mL HCl 37% para que quede una solución acida del 10%, más 10mL de una solución de KI 1% - Ácido ascórbico 1% y se afora con la misma muestra. En este trabajo no se analizaron muestras sólidas, pero puede ser aplicado a este tipo de matriz, realizando una previa digestión acida con 0.5000g de muestra (pulverizada a malla < 200 y homogenizada) sobre un vaso de 300mL, a continuación, se le adiciona 10mL de ácido clorhídrico concentrado, 5 ml de ácido perclórico concentrado y 5mL de ácido nítrico concentrado. Se deja en digestión durante media hora a temperatura ambiente. Luego se calienta lentamente a 200°C, se agita periódicamente y se lleva a semisequedad. De aquí se deja enfriar y se adiciona 20mL de ácido clorhídrico (1:1), se calienta nuevamente por 2 minutos. Y se filtra la solución en papel de filtración rápida en balones de 100mL, se adiciona 27mL de solución de HCl 37% para que quede en una solución acida del 10%, más 10mL de solución (KI 1% + ac. Ascórbico 1%) y finalmente se enrasa con agua desmineralizada y se deja en reposo aproximadamente por 30 minutos.

Estos análisis se realizaron en el Servicio Geológico Colombiano con sede en Cali.

3.2.2.3 Preparación de la curva de calibración.

Se preparan estándares de 5.0 µg/L, 7.0 µg/L, 10.0 µg/L, dos de 15.0 µg/L (solución de chequeo), 20.0 µg/L, 25.0 µg/L y 30.0 µg/L de As a partir de un estándar madre de 1000 µg/L que a su vez es preparada a partir de un estándar de 1000ppm, a esta curva se le adiciona un blanco con ausencia de analito y este punto cero es el intercepto. Los estándares se deben preparar en una matriz de HCl 10%, se adiciona 10mL de una solución de Yoduro de Potasio 1% - Ácido Ascórbico 1%, y se aforan en balones de 100mL. Estos patrones se prepararon de la misma forma que las muestras después de la digestión. Para el análisis en el generador de hidruros se debe preparar una solución de Borohidruro de sodio 0.5% -Hidróxido de sodio 0.5% y Ácido Clorhídrico 5M.

3.2.3 PROCESO DE VALIDACIÓN

La determinación de los parámetros para la validación se hizo de acuerdo a la guía de validación o verificación de métodos de ensayo del Servicio Geológico Colombiano. (Servicio Geológico Colombiano, 2017).

3.2.3.1 Determinación de rango lineal para el Arsénico.

Se realizaron lecturas con las condiciones del equipo dadas anteriormente en el numeral 3.2.1.2. a una longitud de onda de 193.7nm de concentraciones entre 0.0 µg/L y 30.0 µg/L, ya que este fue el rango lineal del ensayo (anexo 3).

Con los datos obtenidos se realiza regresión lineal de mínimos cuadrados para determinar la ecuación de la curva y el valor de r (coeficiente de correlación) para determinar la linealidad de la recta.

3.2.3.2 Determinación del límite de detección y límite de cuantificación.

El **límite de detección** corresponde a la mínima cantidad que puede ser detectada por el instrumento sin necesidad de ser cuantificada, este límite es expresado en unidades de concentración⁽²⁾. Una definición que se utiliza frecuentemente es que el límite de detección es la cantidad de concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, y_b , más tres veces la desviación estándar del blanco:

$$\frac{Y_{bl}+3S_{bl}}{b} \quad \text{Ecuación 2 (Quattrocchi, Andrizzi & Laba, 1992).}$$

Donde,

Y_{bl} = Respuesta del blanco

S_{bl} = Desviación estándar del blanco

b = pendiente de la curva de calibración

Por otro lado, el **límite de cuantificación** corresponde a la mínima concentración de analito que se puede determinar con precisión y exactitud razonables en las condiciones establecidas y es expresada en unidades de concentración. Se sugiere que el valor del límite de cuantificación es la cantidad de concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, y_b , más diez veces la desviación estándar del blanco:

$$\frac{Y_{bl}+10S_{bl}}{b} \quad \text{Ecuación 3 (Quattrocchi, Andrizzi & Laba, 1992).}$$

3.2.3.2.1 Límite de detección y de cuantificación del método y del instrumento.

Para la determinación del límite de detección y de cuantificación se prepara la curva de calibración, además de tres mediciones por triplicado en la zona entre 0 y el primer punto de la curva (anexo 4).

3.2.3.3 Determinación de la precisión.

3.2.3.3.1 Repetibilidad del instrumento.

Se realizaron diez mediciones para determinar la concentración de un estándar de 15.0 µg bajo las mismas condiciones, el mismo día 19 de julio de 2019 y mismo analista (anexo 3). Como se mencionó en el numeral 3.2.2.2, se asegura la conservación de la muestra manteniéndola en una matriz acida y refrigerada a 4°C hasta completar todos los análisis necesarios.

Según Horwitz, se ha encontrado una ecuación en la cual se relaciona la concentración con el coeficiente de variación o RDS (desviación estándar relativa) (Quattrocchi, Andrizzi & Laba, 1992). Donde C es la concentración del analito en la muestra.

$$CV = 2^{(1-0,5LogC)} \quad \text{Ecuación 4.}$$

3.2.3.3.2 Repetibilidad del método.

Se realizaron diez mediciones para determinar la concentración de una muestra de un vertimiento del entable a Quebrada El Aguacate de la zona de La Sierra-Cauca, bajo las mismas condiciones, el mismo día 20 de agosto de 2019 y mismo analista (anexo 5). Como se mencionó en el numeral 3.2.2.2, se asegura la conservación de la muestra manteniéndola en una matriz acida y refrigerada a 4°C hasta completar todos los análisis necesarios.

3.2.3.3.3 Reproducibilidad.

Se realizaron mediciones del estándar de 15 µg, en las cuales se realizó dos análisis en diferentes días 19 de julio de 2019 y 06 de agosto de 2019 (anexo 4).

3.2.3.4 Exactitud

3.2.3.3.3 Porcentaje de recuperación

Se realizaron ensayos de porcentaje de recuperación para determinar la exactitud del método, se analizaron estándares de arsénico en tres concentraciones de analito por triplicado dentro de la curva de calibración de 6.0, 15.0 y 24.0µg de arsénico (anexo 4), la exactitud se evalúa con el promedio de las recuperaciones de todas las concentraciones. En el análisis de

microcomponentes o trazas, no siempre se alcanzan recuperaciones tan elevadas y se consideran habituales valores de recuperación entre el 60% y 80%. (Quattrocchi. Andrizzi & Laba, 1992).

Se realiza una prueba t para determinar la confiabilidad de los resultados, se asume la siguiente hipótesis nula:

$$t = \frac{|100 - \%rec|}{RSD\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 5 (Quattrocchi. Andrizzi & Laba, 1992).}$$

3.2.3.5 Selectividad

La selectividad es una medida de que tanto pueden interferir otras sustancias dentro del análisis, que pueda ocasionar depresión o incremento en la cuantificación del analito.

3.2.3.6 Robustez

Como el proceso de preparación de la muestra implica la adición de 10mL de una solución de yoduro de potasio más ácido ascórbico, se varia la cantidad duplicándola para determinar si los valores de arsénico difieren, y el resto corresponde a la parte instrumental, se determina robustez del método para verificar si el método es sensible debido al cambio en la cantidad de reactivo adicionado (anexo 5).

Se realiza una prueba F de dos colas para determinar si las desviaciones estándares de los resultados determinados para la muestra difieren significativamente:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{Ecuación 6.} \quad \text{Donde } S_1 > S_2$$

Se plantea la siguiente hipótesis nula: “*las desviaciones estándar no difieren significativamente*”

Luego se realiza una comparación entre los resultados medios, para esto se realiza una prueba t, utilizando la siguiente ecuación:

$$t = (\bar{X}_1 - \bar{X}_2) / S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$S^2 = ((n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2) / (n_1 + n_2 - 2) \quad \text{Ecuación 8}$$

Se plantea la siguiente hipótesis nula: “*los valores no difieren significativamente*”

Utilizando las ecuaciones 7 y 8; determinando el valor de T_{critico} de la tabla 1 del anexo 1.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Resultados del rango lineal para el Arsénico.

Tabla 1. Datos de concentración y respuesta instrumental para determinar rango lineal en la determinación de arsénico.

Concentración As (μg)	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Promedio
0	-0,004	-0,005	-0,006	-0,005
5,00	0,024	0,023	0,021	0,023
7,00	0,035	0,036	0,037	0,036
10,00	0,051	0,053	0,053	0,052
15,00	0,093	0,094	0,085	0,091
20,00	0,120	0,125	0,121	0,122
25,00	0,155	0,161	0,166	0,161
30,00	0,183	0,173	0,176	0,177

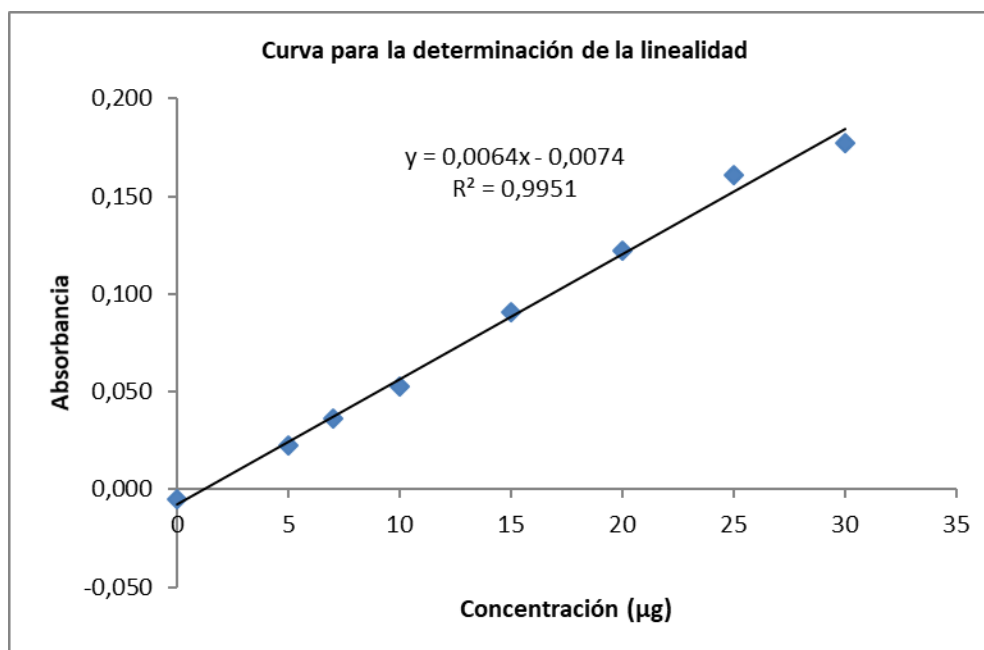


Grafico 7. Curva de calibración para determinación de la linealidad en la determinación de As

Con los datos obtenidos se realiza regresión lineal de mínimos cuadrados para determinar la ecuación de la curva y el valor de r (coeficiente de correlación) para determinar la linealidad de la recta.

4.1.1 Resultados de la regresión:

Ecuación de la regresión: $y=bx+a$, donde b es la pendiente y a el intercepto.

$$y = 0,0064x - 0,0074$$

Tabla 2. Resultados de la regresión lineal para la curva de arsénico, S es la desviación estándar.

r	0,9975
b	0,0064
a	-0,0074
Sr	0,0051
Sb	0,0002
Sa	0,0031

Donde r = Coeficiente de correlación

b = pendiente

a = intercepto

Sr = Desviación típica residual

Sb = Desviación estándar de la pendiente

Sa = Desviación estándar del intercepto

Se realiza una prueba t de dos colas y $n-2$ grados de libertad, utilizando la ecuación 1⁽¹⁾, para determinar si existe correlación entre los puntos de la curva.

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{(1-r^2)}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Se plantea como hipótesis nula que los valores no tienen correlación alguna.

$$t_{\text{exp}} = 34,73; \quad t_{\text{tab}} = 2,45$$

Como el resultado de $t_{\text{experimental}}$ es mayor que t_{tabulado} , se rechaza la hipótesis nula y por lo tanto los valores si tienen correlación con un nivel de confianza del 95%. Se acepta la curva de regresión lineal (Miller, J.C, Miller, J.N., 1988).

4.2 Resultados del límite de detección y de cuantificación del método y del instrumento.

Tabla 3. Resultados de las lecturas de los puntos para la determinación del límite de detección y límite de cuantificación del método y del instrumento.

Concentraciones (µg)	Absorbancia	Promedios de las absorbancias	Desviaciones estándar
0,3	0,007	0,0067	0,0006
	0,006		
	0,007		
0,5	0,009	0,0087	0,0006
	0,008		
	0,009		
1,0	0,016	0,0153	0,0006
	0,015		
	0,015		

En el grafico 2 se muestra la curva obtenida a partir de las concentraciones de los tres puntos vs los promedios de la absorbancia.

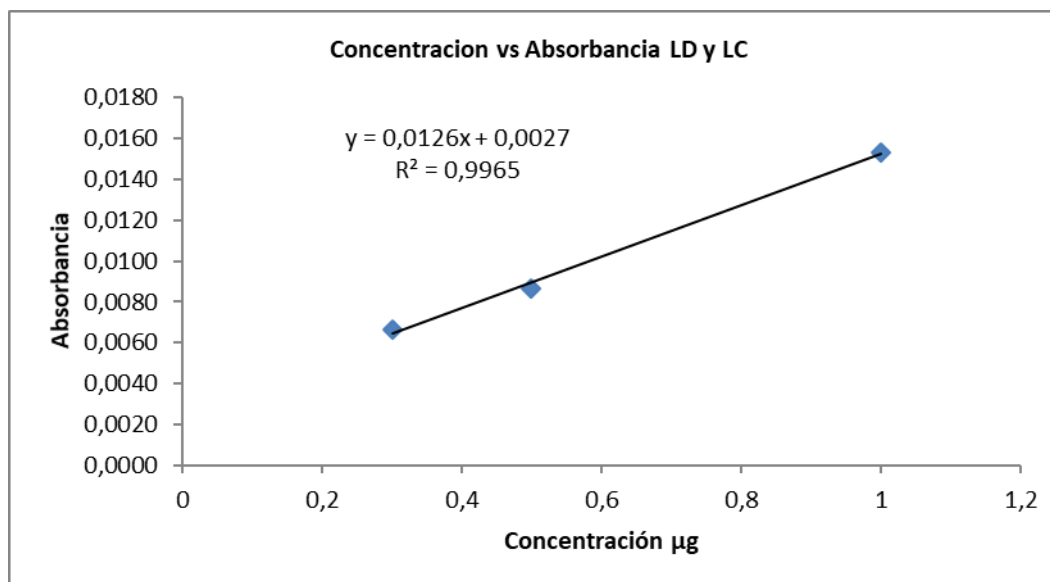


Grafico 8. Curva de concentración vs absorbancia para la determinación de el LD y LC.

De la curva anterior se determina que $Y=0,0126X+0,0027$, donde la estimación de la respuesta a concentración cero es $Y_{bl}= 0,0027$

En el grafico 3, se muestra la curva de concentración vs las desviaciones estándar de la absorbancia, donde de la ecuación de la recta a concentración cero nos determina $S_{bl}=0,0006$.

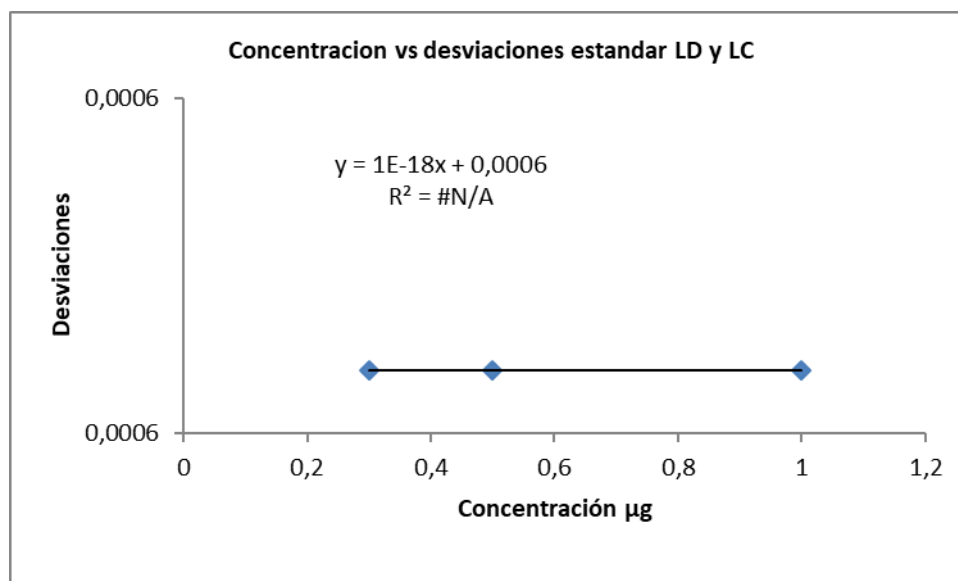


Grafico 9. Curva de concentración vs desviaciones para determinar el LD y LC

Utilizando las ecuaciones 2 y 3 y los valores del promedio de la lectura del blanco y la desviación estándar de la **tabla 3** se obtienen los siguientes resultados para el límite de detección y límite de cuantificación:

Tabla 4. Resultados del LD y LC para la determinación de arsénico por absorción atómica-generador de hidruros.

	Límite del método y del instrumento (µg)
LD	0,5260
LC	0,8009

4.3 Resultados de la precisión.

4.3.1 Repetibilidad del instrumento.

Tabla 5. Datos de repetibilidad para evaluar precisión del instrumento.

Datos	Concentración (µg)
1	16,3439
2	15,2661
3	20,1645
4	16,4178
5	17,0600
6	16,2215
7	16,6553
8	15,3764
9	15,5964
10	15,6809
PROMEDIO	16,4783
DESV. STD.	1,4198
RSD	8,6162

Según Horwitz, se ha encontrado una ecuación en la cual se relaciona la concentración con el coeficiente de variación o RDS (desviación estándar relativa) (Quattrocchi. Andrizzi & Laba, 1992).

$$CV = 2^{(1-0,5LogC)} \quad \text{Ecuación 4.}$$

Donde C es la concentración del analito en la muestra. Según esta ecuación y tomando como referencia el valor del límite de cuantificación para el equipo de 0.8009 µg de As (0.0000000008009 g de As/g de muestra) se obtiene un valor de CV máximo permisible de 46.79%. El valor obtenido para la serie de medidas es de 8.6162%, por lo tanto, el instrumento es preciso con respecto a la repetibilidad.

4.3.2 Repetibilidad del método.

Tabla 6. Datos de repetibilidad para evaluar precisión del método.

Datos	Concentración (µg)
1	2,3419
2	2,3718
3	2,5743

4	2,4326
5	2,6084
6	2,7497
7	2,4813
8	2,6735
9	2,3876
Promedio	2,8272
S	2,5448
CV	0,1685

Se aplica nuevamente la ecuación de Horwitz para encontrar el CV permisible y tomando como referencia el valor del límite de cuantificación para el método de 0.8009 µg de Hg (0.0000000008009g de As/g de muestra) se obtiene un valor de CV máximo permisible de 46.79%. El valor obtenido para la serie de medidas es de 0.1685%, por lo tanto, el método es preciso con respecto a la repetibilidad (Quattrocchi. Andrizzi & Laba, 1992).

4.3.3 Reproducibilidad.

Tabla 7. Resultados de la determinación de la reproducibilidad del método de determinación de arsénico en diferente día.

Día 1

Curva de calibración de Arsénico

$$Y=0,00638X+0,0073$$

Muestra	Concentración Hg (µg)
A	15,3764
B	15,5964
C	15,6809
Promedio	15,5512
S	0,1572
CV	1,0108

Día 2

Curva de calibración de Arsénico

$$Y=0,00673X+0,0112$$

Muestra	Concentración Hg (µg)
A	13,8760
B	13,8426
C	13,1019
Promedio	13,6068
S	0,4376
CV	3,2161

% DE VARIACIÓN	14,2899
-----------------------	---------

Respecto a los resultados anteriores se puede afirmar que el método es preciso con respecto a la reproducibilidad en diferente día con un nivel de confianza del 95%, teniendo en cuenta la ecuación de Horwitz para el análisis de trazas es permitido como máximo un RSD de 30.23%, por tanto 14,2899% < 30,23% (Quattrocchi. Andrizzi & Laba, 1992).

$$\text{Ecuación de Horwitz} \quad RSD(\%) = 2^{(1-0,5\log C)}$$

4.4 Exactitud

4.4.1 Porcentaje de recuperación

Tabla 8. Datos en el análisis de porcentaje de recuperación del método.

Nivel	As adicionado (μg)	As recuperado (μg)	%recuperado
1	6,000	4,764	79,41
	6,000	4,585	76,42
	6,000	4,719	78,65
2	15,000	13,437	89,58
	15,000	12,573	83,82
	15,000	13,189	87,93
3	24,000	21,193	88,30
	24,000	19,655	81,89
	24,000	20,326	84,69

Tabla 9. Resultado estadístico del porcentaje de recuperación obtenido.

Replica	NIVEL		
	1 en (%)	2 en (%)	3 en (%)
a	79,41	89,58	88,30
b	76,42	83,82	81,89
c	78,65	87,93	84,69
%recuperado	78,16	87,11	84,96
promedio	83,41		
S	4,67		
CV	5,60		

Se realiza una prueba t para determinar la confiabilidad de los resultados, se asume la siguiente hipótesis nula:

“no existe diferencia significativa entre el 100% y el % recuperado”.

$$t = \frac{|100 - \%rec|}{RSD\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación 5 (Quattrocchi, Andrizzi & Laba, 1992).}$$

Se obtiene el siguiente resultado:

$$t_{\text{exp}} = 0,18$$

$$t_{\text{tab. (n-1gl y 95\%)}} = 2,31$$

Como $t_{\text{exp}} <$ que el t_{tab} , se retiene la hipótesis nula y, por tanto, no existe diferencia significativa entre el 100% y el porcentaje de recuperación obtenido, por ende, el método presenta una buena exactitud con un nivel de confianza del 95% (Quattrocchi. Andrizzi & Laba, 1992).

4.5 Selectividad

Como la selectividad es una medida de que tanto pueden interferir otras sustancias dentro del análisis, queda demostrado bajo el porcentaje de recuperación que ninguna sustancia correspondiente a la matriz o a otro catión ocasiona depresión o incremento en la cuantificación del analito. (Quattrocchi. Andrizzi & Laba, 1992).

4.6 Robustez

Tabla 10. Resultados de la determinación de la robustez del método de determinación de arsénico.

Análisis normal 10mL de KI + Ac. Ascórbico
Curva de calibración de Arsénico
 $Y=0,00673X+0,0112$

Análisis con 20mL de KI + Ac. Ascórbico
Curva de calibración de Arsénico
 $Y=0,00712X+0,0095$

Muestra	Concentración As (μg)
A	1,7740
B	1,6442
C	1,8909
Promedio	1,7697
S	0,1234
CV	6,9733

Muestra	Concentración As (μg)
A	1,0260
B	0,9815
C	1,3689
Promedio	1,1255
S	0,2120
CV	18,8358

El análisis estadístico de estos resultados es:

Tabla 11. Resultados estadísticos de los valores de arsénico determinados en diferente día.

Análisis normal 10mL de KI + Ac. Asc.			Análisis con 20mL de KI + Ac. Asc.		
Estadística en μg	VALOR MEDIO		Estadística en μg	VALOR MEDIO	
		1,7697			1,1255
	S	0,1234		S	0,2120
	CV	0,1234		CV	18,8358
	n	3,0		n	3,00

Se realiza una prueba F de dos colas para determinar si las desviaciones estándares de los resultados determinados para la muestra difieren significativamente:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad \text{Ecuación 6.} \quad \text{Donde } S_1 > S_2$$

Se plantea la siguiente hipótesis nula: “*las desviaciones estándar no difieren significativamente*” El resultado para $F_{\text{calculado}}$ es 0.3389, el valor del F_{tabulado} es 39.0 con un 95% de confianza (anexo 1). Como el valor calculado es menor que el crítico, se acepta la hipótesis nula y por tanto no existe diferencia significativa entre las desviaciones estándar.

Ahora se realiza una comparación entre los resultados medios, para esto se realiza una prueba t, utilizando la siguiente ecuación:

$$t = (\bar{X}_1 - \bar{X}_2) / S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$S^2 = ((n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2) / (n_1 + n_2 - 2) \quad \text{Ecuación 8}$$

Se plantea la siguiente hipótesis nula: “*los valores no difieren significativamente*”

Utilizando las ecuaciones 7 y 8; determinando el valor de $T_{\text{crítico}}$ de la tabla 1 del anexo 1, se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 12. Resultados de los valores de t obtenidos para evaluar si existe diferencia entre los promedios de los resultados de arsénico obtenidos en diferente día.

S^2	0,0301
S	0,1734
t_{cal}	4,55
t_{tab}	2,78

Como el valor del t_{cal} es mayor que el t_{tab} , no se acepta la hipótesis nula y por tanto los valores si difieren significativamente.

Según el resultado anterior se puede afirmar que el método no es robusto con respecto a la cantidad del reactivo adicionado (Quattrocchi. Andrizzi & Laba, 1992).

Conclusiones y recomendaciones

- Se demuestra mediante análisis estadísticos que se cumplen con los criterios de aceptación establecidos en el protocolo de validación con relación a los parámetros de linealidad del método y del sistema, el estudio de precisión y de exactitud para el arsénico.
- Los resultados obtenidos muestran que el método tiene un comportamiento lineal cuando es evaluado en un rango de concentración de 0.00 $\mu\text{g/L}$ a 30.00 $\mu\text{g/L}$ para el arsénico, siendo el cero el intercepto de la curva.
- Se establecieron los límites de detección y cuantificación para el arsénico, estos resultados conllevaron a determinar que la concentración mínima que es capaz de detectar el método para el arsénico es de 0.5260 $\mu\text{g/L}$, así mismo la menor concentración a la cual podría establecerse la cuantificación mínima con la cual se pueda obtener resultados con un grado óptimo de exactitud es de 0.8009 $\mu\text{g/L}$.
- Los datos de la exactitud y de la precisión intermedia muestran porcentajes de recuperación acorde a los criterios establecidos, por lo tanto, es posible establecer que los valores encontrados experimentalmente no difieren significativamente del valor de referencia de 100%.
- El método es selectivo para la determinación de As debido a que se presentó un porcentaje de recuperación que estadísticamente no difiere del 100%. Lo que indica que no existe interferencia de matriz (agua cruda), ni de otro espécimen dentro de la muestra.
- La recomendación para la ejecución del método analítico implica preparar las soluciones de reacción en las concentraciones evaluadas, ya que como lo muestra el estudio de robustez al variar la cantidad de yoduro de potasio y ácido ascórbico sufre cambios considerables de cuantificación del analito.

Lista de referencias

1. Miller, J.C, Miller, J.N. Estadística para química analítica. Segunda edición. Inglaterra: Addison Wesley Iberoamericana. 1988.
2. O. A. Quattrocchi. S. A. Andrizzi. R. F. Laba. Introducción a la HPLC. Aplicación y Práctica.1992. Pág. 312, 321.
3. Flores & Pérez (2009). Determinación de arsénico, por absorción atómica, en agua de consumo humano proveniente de SEDAPAL, de cisterna y de pozo del distrito de Puente Piedra. Recuperado de: http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/handle/cybertesis/1638/Flores_ee.pdf?sequence=1
4. Rangel, Montañez, Luévanos & Balagurusamy (2015). Impacto del arsénico en el ambiente y su transformación por microorganismos. Recuperado de: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-57792015000200103
5. M.I. Litter. M.A. Armienta. S.S. Farías. (Ed.). (2009). Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos, Argentina. IBEROARSEN.
6. Ministerio De Ambiente Y Desarrollo Sostenible (2015). RESOLUCIÓN 631 DE 2015 (marzo 17) Diario Oficial No. 49.486 de 18 de abril de 2015 Ministerio De Ambiente Y Desarrollo Sostenible. Recuperado de: https://docs.supersalud.gov.co/PortalWeb/Juridica/OtraNormativa/R_MADS_0631_2015.pdf
7. Mamani (2016). Validación de método analítico para la determinación de arsénico total en peces. Recuperado de: <https://repositorio.umsa.bo/bitstream/handle/123456789/12049/PG-1762-Mamani%20Tola%2C%20Heidi%20Ruth.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
8. Corkhill, Wincott, Lloyd & Vaughan (2008). The oxidative dissolution of arsenopyrite (FeAsS) and enargite (Cu₃AsS₄) by *Leptospirillum ferrooxidans*. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703708005401>
9. Martínez & Gasquez (2005). Determinación de arsénico en aguas: diferentes técnicas y metodologías. Recuperado de: http://www.produccion-animal.com.ar/agua_bebida/177-Determinacion_arsenico.pdf
10. Universidad Autónoma de Chihuahua (2000). ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA. Recuperado de: <http://fcq.uach.mx/index.php/docencia/columna-2/material-de-estudio/category/15-analisis-instrumental?download=56:lectura9>
11. Agilent Technologies (2016). Fundamentos de Espectroscopia Atómica: Hardware. Recuperado de: https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/public/5991-6593_Agilent_Atomic_Spectroscopy_Hardware_ES.pdf
12. Vinagre (1997). Calidad de métodos analíticos. Recuperado en: <http://www.fao.org/3/AH833S15.htm>
13. Deconceptos.com (2019). Concepto de actividad minera. Recuperado de: <https://deconceptos.com/ciencias-sociales/actividad-minera>
14. Martínez, Peña, Calle & Velásquez (2013). La Normativa Minera en Colombia. Recuperado de: https://www.movimientom4.org/wp-content/docs/Normativa-Minera_Colombia.pdf

15. Departamento del Meta (2015). Guía para la validación de métodos de ensayo. Recuperado de: <https://www.meta.gov.co/web/sites/default/files/adjuntos/P-SA-85%20GUIA%20PARA%20LA%20VALIDACION%20DE%20METODOS%20DE%20ENSAYO%20V1.pdf>
16. Quevedo, Luna, Carballeira & Rodríguez (2003). Determinación de As (III) y As (V) en aguas naturales por generación de hidruro con detección por espectrometría de absorción atómica. Revista CENIC. Ciencias Químicas, 34(3), ISSN: 1015-8553. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=1816/181626024004>
17. Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM (2004). Determinación de metales pesados totales con digestión acida y solubles lectura directa por espectrofotometría de absorción atómica. Recuperado de: <http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Metales+en+agua+por+Absorci%C3%B3n+At%C3%B3mica..pdf/e233a63d-378c-4f83-9311-d9375043cf2a>
18. Organización Mundial de la Salud, (2018). Arsénico. Recuperado de: <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
19. Protocolo de monitoreo del agua IDEAM (2018). Recuperado de: http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/023773/PROTOCOLO_MONITOREO_AGUA_IDEAM.pdf
20. CienciAcierta Revista científica, tecnológica y humanística (2016). Caracterización química de la contaminación ambiental por hidrocarburos. Recuperado de: <http://www.cienciacierta.uadec.mx/2016/03/20/caracterizacion-quimica-de-la-contaminacion-ambiental-por-hidrocarburos/>
21. Servicio Geológico Colombiano (2017). Guía validación o verificación de métodos de ensayo, GU-LAB-PES-011 VERSIÓN: 2. Recuperado de: <https://srv-iso.sgc.gov.co/Isolucion/Administracion/frmFrameSet.aspx?Ruta=Li4vRnJhbWVTZXR BcnR pY3Vsby5hc3A/UGFnaW5hPUJhbmNvQ29ub2NpbWllbnRvNFNHQ1Byby9CL0JGMkNEMkI2LUVGQ0MtNDFEQy1BN0U0LTICN0Q5QTUxODJGOS9CRjJDRDJC Ni1FRkNDLTQxREMtQTdFNC05QjdEOUE1MTgyRjkuYXNwJklEQVJUSUNVTE89MTAxMjQ=>

Anexos

Anexo 1. Distribución de t de student.

Valor de t para un intervalo de confianza de Valor crítico de $ t $ para valores de P de Número de grados de libertad	90%	95%	98%	99%
	0.10	0.05	0.02	0.01
1	6.31	12.71	31.82	63.66
2	2.92	4.30	6.96	9.92
3	2.35	3.18	4.54	5.84
4	2.13	2.78	3.75	4.60
5	2.02	2.57	3.36	4.03
6	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.81	2.23	2.76	3.17
12	1.78	2.18	2.68	3.05
14	1.76	2.14	2.62	2.98
16	1.75	2.12	2.58	2.92
18	1.73	2.10	2.55	2.88
20	1.72	2.09	2.53	2.85
30	1.70	2.04	2.46	2.75
50	1.68	2.01	2.40	2.68
∞	1.64	1.96	2.33	2.58

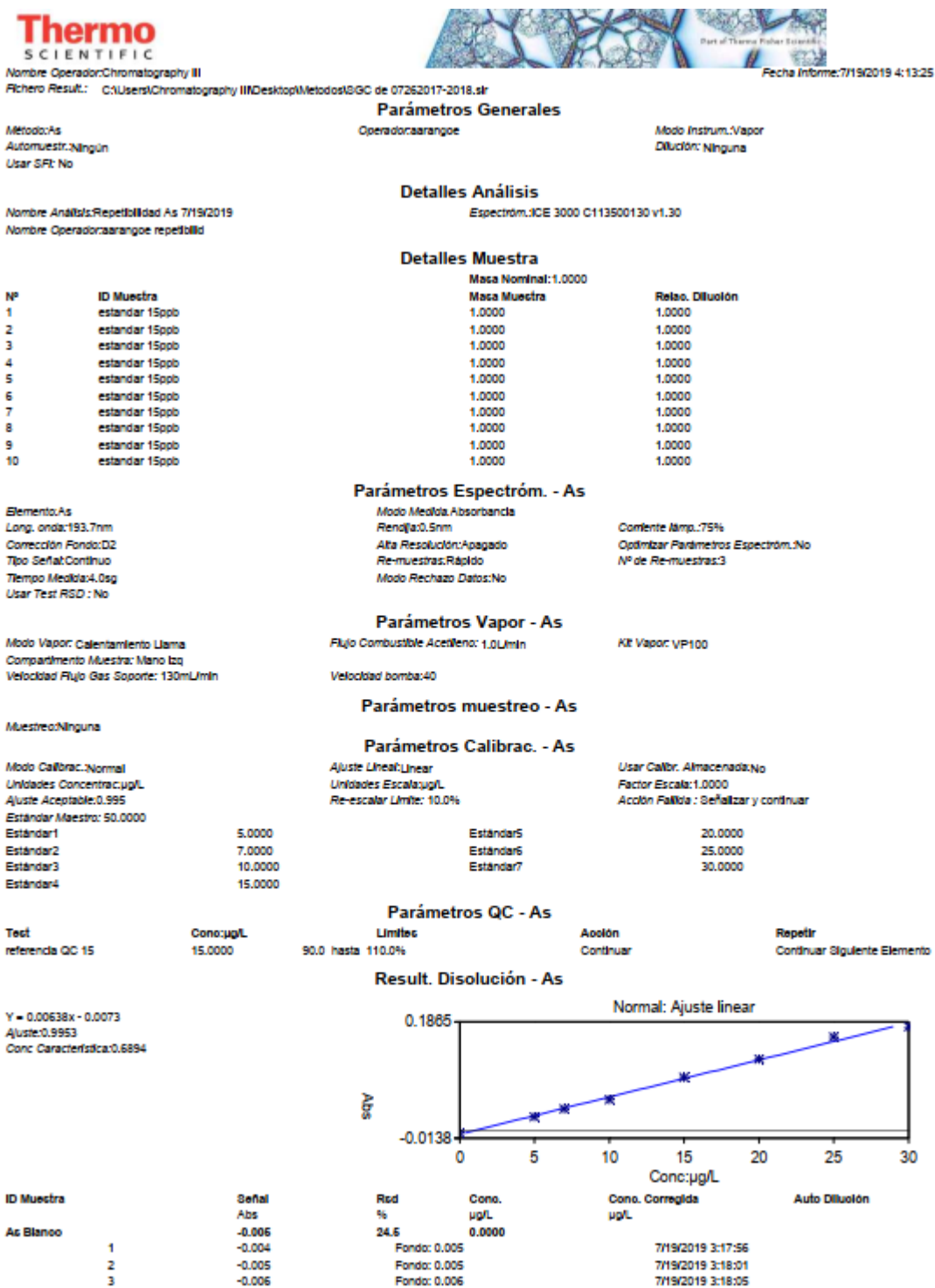
Los valores críticos de $|t|$ son adecuados para una prueba de *dos colas*. Para una prueba de *una cola* el valor se toma de la columna para dos veces el valor de P deseado, por ejemplo, para una prueba de una cola, $P = 0.005$, 5 grados de libertad, el valor crítico se lee de la columna $P = 0.10$ y es igual a 2.02.

Anexo 2. Valores críticos de F para una prueba de dos colas ($P=0.05$)

$\nu_1 \backslash \nu_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
1	647.8	799.5	864.2	899.6	921.8	937.1	948.2	956.7	963.3	968.6	976.7	984.9	993.1
2	38.51	39.00	39.17	39.25	39.30	39.33	39.36	39.37	39.39	39.40	39.41	39.43	39.45
3	17.44	16.04	15.44	15.10	14.88	14.73	14.62	14.54	14.47	14.42	14.34	14.25	14.17
4	12.22	10.65	9.979	9.605	9.364	9.197	9.074	8.980	8.905	8.844	8.751	8.657	8.560
5	10.01	8.434	7.764	7.388	7.146	6.978	6.853	6.757	6.681	6.619	6.525	6.428	6.329
6	8.813	7.260	6.599	6.227	5.988	5.820	5.695	5.600	5.523	5.461	5.366	5.269	5.168
7	8.073	6.542	5.890	5.523	5.285	5.119	4.995	4.899	4.823	4.761	4.666	4.568	4.467
8	7.571	6.059	5.416	5.053	4.817	4.652	4.529	4.433	4.357	4.295	4.200	4.101	3.999
9	7.209	5.715	5.078	4.718	4.484	4.320	4.197	4.102	4.026	3.964	3.868	3.769	3.667
10	6.937	5.456	4.826	4.468	4.236	4.072	3.950	3.855	3.779	3.717	3.621	3.522	3.419
11	6.724	5.256	4.630	4.275	4.044	3.881	3.759	3.664	3.588	3.526	3.430	3.330	3.226
12	6.554	5.096	4.474	4.121	3.891	3.728	3.607	3.512	3.436	3.374	3.277	3.177	3.073
13	6.414	4.965	4.347	3.996	3.767	3.604	3.483	3.388	3.312	3.250	3.153	3.053	2.948
14	6.298	4.857	4.242	3.892	3.663	3.501	3.380	3.285	3.209	3.147	3.050	2.949	2.844
15	6.200	4.765	4.153	3.804	3.576	3.415	3.293	3.199	3.123	3.060	2.963	2.862	2.756
16	6.115	4.687	4.077	3.729	3.502	3.341	3.219	3.125	3.049	2.986	2.889	2.788	2.681
17	6.042	4.619	4.011	3.665	3.438	3.277	3.156	3.061	2.985	2.922	2.825	2.723	2.616
18	5.978	4.560	3.954	3.608	3.382	3.221	3.100	3.005	2.929	2.866	2.769	2.667	2.559
19	5.922	4.508	3.903	3.559	3.333	3.172	3.051	2.956	2.880	2.817	2.720	2.617	2.509
20	5.871	4.461	3.859	3.515	3.289	3.128	3.007	2.913	2.837	2.774	2.676	2.573	2.464

ν_1 = número de grados de libertad del numerador y ν_2 = número de grados de libertad del denominador.

Anexo 3. Rango lineal y Repetibilidad del instrumento.



SOLAAR AA Report

Nombre Operador:Chromatography III

Fecha Informe:7/19/2019 4:13:25

Archivo Result.: C:\Users\Chromatography III\Desktop\Metodos\GC de 07262017-2018.sr

Result. Disolución - As

ID Muestra	Señal Abs	Rsd %	Conc. µg/L	Conc. Corregida µg/L	Auto Dilución
As Estándar 1	0.023	8.1	5.0000		
1	0.024	Fondo: 0.014		7/19/2019 3:20:16	
2	0.023	Fondo: 0.014		7/19/2019 3:20:20	
3	0.021	Fondo: 0.014		7/19/2019 3:20:25	
As Estándar 2	0.038	3.4	7.0000		
1	0.035	Fondo: 0.017		7/19/2019 3:22:45	
2	0.036	Fondo: 0.016		7/19/2019 3:22:50	
3	0.037	Fondo: 0.017		7/19/2019 3:22:54	
As Estándar 3	0.063	2.0	10.0000		
1	0.051	Fondo: 0.017		7/19/2019 3:25:40	
2	0.053	Fondo: 0.017		7/19/2019 3:25:44	
3	0.053	Fondo: 0.017		7/19/2019 3:25:49	
As Estándar 4	0.091	6.1	15.0000		
1	0.093	Fondo: 0.016		7/19/2019 3:29:08	
2	0.094	Fondo: 0.015		7/19/2019 3:29:13	
3	0.085	Fondo: 0.016		7/19/2019 3:29:17	
As Estándar 5	0.122	2.0	20.0000		
1	0.120	Fondo: 0.013		7/19/2019 3:32:01	
2	0.125	Fondo: 0.013		7/19/2019 3:32:05	
3	0.121	Fondo: 0.013		7/19/2019 3:32:10	
As Estándar 6	0.160	3.6	25.0000		
1	0.155	Fondo: 0.012		7/19/2019 3:34:49	
2	0.161	Fondo: 0.012		7/19/2019 3:34:53	
3	0.166	Fondo: 0.012		7/19/2019 3:34:57	
As Estándar 7	0.177	2.7	30.0000		
1	0.183	Fondo: 0.011		7/19/2019 3:37:48	
2	0.173	Fondo: 0.011		7/19/2019 3:37:52	
3	0.176	Fondo: 0.011		7/19/2019 3:37:56	
As referencia QC 15	0.089	1.4	15.0487	15.0487	1.000
1	0.088	Fondo: 0.008		7/19/2019 3:40:20	
2	0.089	Fondo: 0.008		7/19/2019 3:40:25	
3	0.090	Fondo: 0.008		7/19/2019 3:40:29	
As estándar 15ppb	0.097	3.6	16.3439	16.3439	1.000
1	0.101	Fondo: 0.008		7/19/2019 3:42:52	
2	0.096	Fondo: 0.007		7/19/2019 3:42:57	
3	0.094	Fondo: 0.008		7/19/2019 3:43:01	
As estándar 15ppb	0.090	2.0	15.2661	15.2661	1.000
1	0.091	Fondo: 0.007		7/19/2019 3:45:18	
2	0.092	Fondo: 0.007		7/19/2019 3:45:23	
3	0.088	Fondo: 0.007		7/19/2019 3:45:27	
As estándar 15ppb	0.121	2.9	20.1646	20.1646	1.000
1	0.121	Fondo: 0.000		7/19/2019 4:05:57	
2	0.118	Fondo: -0.000		7/19/2019 4:06:02	
3	0.125	Fondo: -0.000		7/19/2019 4:06:06	
As estándar 15ppb	0.098	1.3	16.4178	16.4178	1.000
1	0.096	Fondo: 0.006		7/19/2019 3:48:46	
2	0.099	Fondo: 0.006		7/19/2019 3:48:50	
3	0.098	Fondo: 0.006		7/19/2019 3:48:54	
As estándar 15ppb	0.102	2.2	17.0600	17.0600	1.000
1	0.103	Fondo: 0.004		7/19/2019 3:50:55	
2	0.103	Fondo: 0.004		7/19/2019 3:50:59	
3	0.099	Fondo: 0.004		7/19/2019 3:51:03	
As estándar 15ppb	0.096	2.1	16.2215	16.2215	1.000
1	0.098	Fondo: 0.004		7/19/2019 3:52:59	
2	0.097	Fondo: 0.003		7/19/2019 3:53:04	
3	0.094	Fondo: 0.004		7/19/2019 3:53:08	
As estándar 15ppb	0.099	0.9	16.6563	16.6563	1.000
1	0.098	Fondo: 0.003		7/19/2019 3:53:58	
2	0.100	Fondo: 0.003		7/19/2019 3:54:02	
3	0.099	Fondo: 0.003		7/19/2019 3:54:07	

SOLAAR AA Report

Nombre Operador:Chromatography III

Fecha Informe:7/19/2019 4:13:25

Archivo Result.: C:\Users\Chromatography III\Desktop\Metodos\GC de 07262017-2018.sir

Result. Disolución - As

ID Muestra	Señal Abs	Rsd %	Conc. µg/L	Conc. Corregida µg/L	Auto Dilución
As estándar 16ppb	0.091	2.0	16.3784	16.3784	1.000
1	0.092	Fondo: 0.001		7/19/2019 3:55:15	
2	0.092	Fondo: 0.001		7/19/2019 3:55:20	
3	0.089	Fondo: 0.001		7/19/2019 3:55:24	
As estándar 16ppb	0.082	1.8	16.6864	16.6864	1.000
1	0.090	Fondo: 0.001		7/19/2019 3:57:29	
2	0.093	Fondo: 0.001		7/19/2019 3:57:33	
3	0.094	Fondo: 0.001		7/19/2019 3:57:38	
As estándar 16ppb	0.083	4.8	16.8809	16.8809	1.000
1	0.098	Fondo: 0.000		7/19/2019 3:58:26	
2	0.089	Fondo: 0.000		7/19/2019 3:58:31	
3	0.091	Fondo: 0.001		7/19/2019 3:58:35	
As referencia GC 16	0.097	0.2	16.2841	16.2841	1.000
1	0.097	Fondo: 0.001		7/19/2019 3:59:25	
—3	0.101	Fondo: 0.001		7/19/2019 3:59:29	
3	0.097	Fondo: -0.000		7/19/2019 3:59:33	

Anexo 4. LD, LC, Exactitud, Reproducibilidad.

Thermo
SCIENTIFIC

Nombre Operador: Chromatography III
 Richero Result.: C:\Users\Chromatography III\Desktop\Metodos\GGC de 07262017-2018.sir
 Fecha Informe: 8/20/2019 3:36:31

Parámetros Generales
 Operador: arangoe
 Modo Instrum.: Vapor
 Dilución: Ninguna

Método: As
 Automuestr.: Ningún
 Usar SPI: No

Detalles Análisis
 Nombre Análisis: LD, LC, %R, REPROD 8/6/2019
 Nombre Operador: arangoe
 Espectrómetro: ICE 3000 C113500130 v1.30

Detalles Muestra

Nº	ID Muestra	Masa Nominal: 1.0000	
		Masa Muestra	Relac. Dilución
1	estandar0.3ppb LDLC	1.0000	1.0000
2	estandar0.3ppb LDLC	1.0000	1.0000
3	estandar0.3ppb LDLC	1.0000	1.0000
4	estandar0.5ppb LDLC	1.0000	1.0000
5	estandar0.5ppb LDLC	1.0000	1.0000
6	estandar0.5ppb LDLC	1.0000	1.0000
7	estandar1.0ppb LDLC	1.0000	1.0000
8	estandar1.0ppb LDLC	1.0000	1.0000
9	estandar1.0ppb LDLC	1.0000	1.0000
10	MUESTRA M7362	1.0000	1.0000
11	MUESTRA M7362	1.0000	1.0000
12	MUESTRA M7362	1.0000	1.0000
13	estandar 15ppb repr	1.0000	1.0000
14	estandar 15ppb repr	1.0000	1.0000
15	estandar 15ppb repr	1.0000	1.0000
16	estandar 6ppb %R	1.0000	1.0000
17	estandar 6ppb %R	1.0000	1.0000
18	estandar 6ppb %R	1.0000	1.0000
19	estandar 15ppb %R	1.0000	1.0000
20	estandar 15ppb %R	1.0000	1.0000
21	estandar 15ppb %R	1.0000	1.0000
22	estandar 24ppb %R	1.0000	1.0000
23	estandar 24ppb %R	1.0000	1.0000
24	estandar 24ppb %R	1.0000	1.0000

Parámetros Espectrómetro. - As
 Modo Medida: Absorbancia
 Rendija: 0.5nm
 Alta Resolución: Apagado
 Re-muestras: Rápido
 Modo Rechazo Datos: No
 Corriente Nitró.: 75%
 Optimizar Parámetros Espectrómetro: No
 Nº de Re-muestras: 3

Parámetros Vapor - As
 Modo Vapor: Calentamiento Llama
 Compartimento Muestra: Mano Izq
 Velocidad Flujo Gas Soporte: 130mL/min
 Flujo Combustible Acetileno: 1.0L/min
 Kit Vapor: VP100
 Velocidad bomba: 40

Parámetros muestreo - As

Parámetros Calibrac. - As
 Modo Calibrac.: Normal
 Unidades Concentrac.: µg/L
 Ajuste Aceptable: 0.995
 Estándar Maestro: 50.0000
 Ajuste Lineal: Linear
 Unidades Escala: µg/L
 Re-escalar Límite: 10.0%
 Usar Calibr. Almacenada: No
 Factor Escala: 1.0000
 Acción Fallos: Defaultar y continuar

Estándar	Conc: µg/L	Estándar	Conc: µg/L
Estándar1	3.0000	Estándar4	15.0000
Estándar2	5.0000	Estándar5	20.0000
Estándar3	10.0000	Estándar6	30.0000

Parámetros QC - As

Test	Conc: µg/L	Límites	Acción	Repetic.
referencia QC 15	15.0000	90.0 hasta 110.0%	Continuar	Continuar Siguiente Elemento

Result. Disolución - As

Etiquetación Datos SOLAAR V11.03 página 1 - Resultados

SOLAAR AA Report

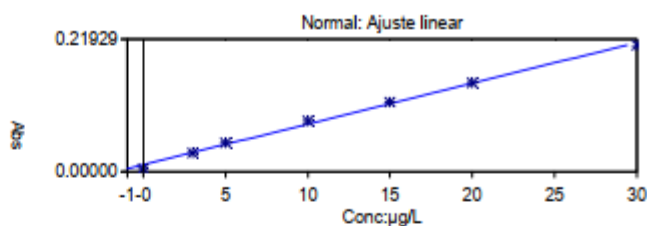
Nombre Operador:Chromatography III

Fecha Informe:8/20/2019 3:36:31

Archivo Result.: C:\Users\Chromatography III\Desktop\Metodos\SGC de 07262017-2018.slr

Result. Disolución - As

Y = 0.00673x + 0.0112
 Ajuste:0.9966
 Conc Característica:0.6535



ID Muestra	Señal Abs	Rsd %	Conc. µg/L	Conc. Corregida µg/L	Auto Dilución
As Blanco	0.005	4.2	0.0000		
1	0.005	Fondo: 0.006		8/6/2019 1:52:51	
2	0.005	Fondo: 0.006		8/6/2019 1:52:56	
3	0.004	Fondo: 0.006		8/6/2019 1:53:01	
As Estándar 1	0.030	1.3	3.0000		
1	0.030	Fondo: 0.007		8/6/2019 1:55:25	
2	0.031	Fondo: 0.006		8/6/2019 1:55:30	
3	0.030	Fondo: 0.007		8/6/2019 1:55:34	
As Estándar 2	0.048	2.7	6.0000		
1	0.046	Fondo: 0.002		8/6/2019 1:58:41	
2	0.049	Fondo: 0.001		8/6/2019 1:58:45	
3	0.048	Fondo: 0.002		8/6/2019 1:58:49	
As Estándar 3	0.084	2.6	10.0000		
1	0.082	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:03:48	
2	0.083	Fondo: -0.008		8/6/2019 2:03:52	
3	0.086	Fondo: -0.008		8/6/2019 2:03:57	
As Estándar 4	0.114	1.6	15.0000		
1	0.113	Fondo: -0.018		8/6/2019 2:11:20	
2	0.116	Fondo: -0.018		8/6/2019 2:11:24	
3	0.115	Fondo: -0.018		8/6/2019 2:11:29	
As Estándar 5	0.147	6.8	20.0000		
1	0.144	Fondo: -0.007		8/6/2019 4:12:46	
2	0.139	Fondo: -0.007		8/6/2019 4:12:50	
3	0.158	Fondo: -0.007		8/6/2019 4:12:55	
As Estándar 6	0.209	0.8	30.0000		
1	0.207	Fondo: -0.023		8/6/2019 2:19:10	
2	0.211	Fondo: -0.024		8/6/2019 2:19:14	
3	0.209	Fondo: -0.025		8/6/2019 2:19:19	
As referencia QC 16	0.109	1.1	14.4721	14.4721	1.000
1	0.107	Fondo: 0.017		8/6/2019 4:16:31	
2	0.109	Fondo: 0.017		8/6/2019 4:16:35	
3	0.109	Fondo: 0.018		8/6/2019 4:16:40	
As estándar0.3ppb LDLC	0.007	9.0	-0.6360	-0.6360	1.000
1	0.007	Fondo: -0.001		8/6/2019 2:27:49	
2	0.006	Fondo: -0.001		8/6/2019 2:27:54	
3	0.007	Fondo: -0.001		8/6/2019 2:27:58	
As estándar0.3ppb LDLC	0.006	11.4	-0.7625	-0.7625	1.000
1	0.006	Fondo: -0.002		8/6/2019 2:28:50	
2	0.006	Fondo: -0.002		8/6/2019 2:28:54	
3	0.007	Fondo: -0.002		8/6/2019 2:28:59	
As estándar0.3ppb LDLC	0.007	3.1	-0.6609	-0.6609	1.000
1	0.007	Fondo: -0.003		8/6/2019 2:29:54	
2	0.008	Fondo: -0.003		8/6/2019 2:29:58	
3	0.007	Fondo: -0.003		8/6/2019 2:30:03	
As estándar0.6ppb LDLC	0.009	6.2	-0.3375	-0.3375	1.000
1	0.008	Fondo: -0.003		8/6/2019 2:32:48	
2	0.009	Fondo: -0.004		8/6/2019 2:32:52	
3	0.009	Fondo: -0.004		8/6/2019 2:32:57	
As estándar0.6ppb LDLC	0.008	6.6	-0.4328	-0.4328	1.000
1	0.009	Fondo: -0.003		8/6/2019 2:33:54	
2	0.009	Fondo: -0.003		8/6/2019 2:33:59	
3	0.008	Fondo: -0.004		8/6/2019 2:34:03	

SOLAAR AA Report

Nombre Operador:Chromatography III

Fichero Result.: C:\Users\Chromatography III\Desktop\Metodos\GC de 07262017-2018.str

Fecha Informe:8/20/2019 3:36:31

Result. Disolución - As

ID Muestra	Señal Abs	Red %	Conc. µg/L	Conc. Corregida µg/L	Auto Dilución
Ac estandar0.5ppb LDLC	0.009	3.3	-0.3194	-0.3194	1.000
1	0.009	Fondo: -0.004		8/6/2019 2:35:03	
2	0.009	Fondo: -0.004		8/6/2019 2:35:07	
3	0.009	Fondo: -0.005		8/6/2019 2:35:12	
Ac estandar1.0ppb LDLC	0.018	6.4	0.6636	0.6636	1.000
1	0.016	Fondo: -0.005		8/6/2019 2:37:28	
2	0.017	Fondo: -0.006		8/6/2019 2:37:32	
3	0.015	Fondo: -0.005		8/6/2019 2:37:37	
Ac estandar1.0ppb LDLC	0.015	6.0	0.5315	0.5315	1.000
1	0.015	Fondo: -0.005		8/6/2019 2:38:34	
2	0.015	Fondo: -0.006		8/6/2019 2:38:38	
3	0.014	Fondo: -0.005		8/6/2019 2:38:43	
Ac estandar1.0ppb LDLC	0.015	3.3	0.5107	0.5107	1.000
1	0.015	Fondo: -0.006		8/6/2019 2:39:39	
2	0.015	Fondo: -0.006		8/6/2019 2:39:43	
3	0.014	Fondo: -0.005		8/6/2019 2:39:48	
Ac MUESTRA M7362	0.023	3.4	1.7740	1.7740	1.000
1	0.022	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:43:33	
2	0.023	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:43:38	
3	0.024	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:43:42	
Ac MUESTRA M7362	0.022	1.4	1.6442	1.6442	1.000
1	0.022	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:44:37	
2	0.022	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:44:41	
3	0.022	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:44:45	
Ac MUESTRA M7362	0.024	6.2	1.8909	1.8909	1.000
1	0.024	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:45:52	
2	0.023	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:45:57	
3	0.025	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:46:01	
Ac estandar 16ppb repr	0.105	2.6	13.8760	13.8760	1.000
1	0.107	Fondo: -0.006		8/6/2019 2:49:53	
2	0.104	Fondo: -0.006		8/6/2019 2:49:57	
3	0.102	Fondo: -0.006		8/6/2019 2:50:01	
Ac estandar 16ppb repr	0.104	1.3	13.8426	13.8426	1.000
1	0.104	Fondo: -0.006		8/6/2019 2:50:51	
2	0.106	Fondo: -0.006		8/6/2019 2:50:56	
3	0.104	Fondo: -0.006		8/6/2019 2:51:00	
Ac estandar 16ppb repr	0.089	1.8	13.1019	13.1019	1.000
1	0.098	Fondo: -0.006		8/6/2019 2:52:00	
2	0.101	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:52:05	
3	0.100	Fondo: -0.007		8/6/2019 2:52:09	
Ac estandar 6ppb %R	0.043	3.2	4.7644	4.7644	1.000
1	0.045	Fondo: -0.009		8/6/2019 2:58:30	
2	0.043	Fondo: -0.009		8/6/2019 2:58:34	
3	0.042	Fondo: -0.009		8/6/2019 2:58:39	
Ac estandar 6ppb %R	0.042	2.6	4.6851	4.6851	1.000
1	0.043	Fondo: -0.010		8/6/2019 2:59:37	
2	0.042	Fondo: -0.010		8/6/2019 2:59:41	
3	0.041	Fondo: -0.008		8/6/2019 2:59:46	
Ac estandar 6ppb %R	0.043	0.3	4.7188	4.7188	1.000
1	0.043	Fondo: -0.010		8/6/2019 3:00:40	
2	0.043	Fondo: -0.010		8/6/2019 3:00:44	
3	0.043	Fondo: -0.010		8/6/2019 3:00:49	
Ac estandar 16ppb %R	0.102	3.7	13.4970	13.4970	1.000
1	0.098	Fondo: -0.011		8/6/2019 3:05:32	
2	0.102	Fondo: -0.011		8/6/2019 3:05:36	
3	0.105	Fondo: -0.011		8/6/2019 3:05:41	
Ac estandar 16ppb %R	0.098	2.7	12.6728	12.6728	1.000
1	0.096	Fondo: -0.010		8/6/2019 3:06:31	
2	0.093	Fondo: -0.011		8/6/2019 3:06:35	
3	0.098	Fondo: -0.011		8/6/2019 3:06:39	

SOLAAR AA Report

Nombre Operador:Chromatography III

Fecha Informe:8/20/2019 3:36:31

Archivo Result.: C:\Users\Chromatography III\Desktop\Metodos\GC de 07262017-2018.sir

Result. Disolución - As

ID Muestra	Señal Abs	Red %	Cono. µg/L	Cono. Corregida µg/L	Auto Dilución
As estándar 15ppb %R	0.100	2.6	13.1891	13.1891	1.000
1	0.102	Fondo: -0.011		8/6/2019 3:07:47	
2	0.101	Fondo: -0.011		8/6/2019 3:07:51	
3	0.097	Fondo: -0.011		8/6/2019 3:07:55	
As estándar 24ppb %R	0.164	6.8	21.1929	21.1929	1.000
1	0.146	Fondo: -0.011		8/6/2019 3:11:04	
2	0.152	Fondo: -0.011		8/6/2019 3:11:09	
3	0.164	Fondo: -0.012		8/6/2019 3:11:13	
As estándar 24ppb %R	0.143	1.7	19.8647	19.8647	1.000
1	0.146	Fondo: -0.011		8/6/2019 3:12:03	
2	0.143	Fondo: -0.012		8/6/2019 3:12:08	
3	0.141	Fondo: -0.012		8/6/2019 3:12:12	
As estándar 24ppb %R	0.148	6.6	20.3260	20.3260	1.000
1	0.143	Fondo: -0.012		8/6/2019 3:13:05	
2	0.142	Fondo: -0.012		8/6/2019 3:13:09	
3	0.159	Fondo: -0.012		8/6/2019 3:13:13	
As referencia QC 16	0.104	1.8	13.7821	13.7821	1.000
1	0.106	Fondo: -0.012		8/6/2019 3:15:51	
2	0.102	Fondo: -0.012		8/6/2019 3:15:55	
3	0.104	Fondo: -0.012		8/6/2019 3:16:00	

Anexo 5. Repetibilidad del método y Robustez.

Thermo SCIENTIFIC
 Nombre Operador: Chromatography III
 Richero Result.: C:\Users\Chromatography III\Desktop\Metodos\BGC de 07262017-2018.sr
 Fecha Informe: 8/20/2019 4:41:33

Parámetros Generales
 Método: As Operador: arangoe Modo Instrum.: Vapor
 Automuestr.: Ningun Dilución: Ninguna
 Usar SFI: No

Detalles Análisis
 Nombre Análisis: REPETIB MET Y ROBUST 8/20/2019 Espectróm.: ICE 3000 C113500130 v1.30
 Nombre Operador: AARANGOE

Detalles Muestra

NP	ID Muestra	Masa Nominal: 1.0000	Masa Muestra	Relac. Dilución
1	MTRA M7362 REPETIBI	1.0000	1.0000	1.0000
2	MTRA M7362 REPETIBI	1.0000	1.0000	1.0000
3	MTRA M7362 REPETIBI	1.0000	1.0000	1.0000
4	MTRA M7362 REPETIBI	1.0000	1.0000	1.0000
5	MTRA M7362 REPETIBI	1.0000	1.0000	1.0000
6	MTRA M7362 REPETIBI	1.0000	1.0000	1.0000
7	MTRA M7362 REPETIBI	1.0000	1.0000	1.0000
8	MTRA M7362 REPETIBI	1.0000	1.0000	1.0000
9	MTRA M7362 REPETIBI	1.0000	1.0000	1.0000
10	MTRA M7362 REPETIBI	1.0000	1.0000	1.0000
11	ROBUSTEZ 20mL KI	1.0000	1.0000	1.0000
12	ROBUSTEZ 20mL KI	1.0000	1.0000	1.0000
13	ROBUSTEZ 20mL KI	1.0000	1.0000	1.0000

Parámetros Espectróm. - As
 Modo Medida: Absorbancia
 Rendija: 0.5nm
 Alta Resolución: Apagado
 Re-muestras: Rápido
 Modo Rechazo Datos: No
 Corriente Amp.: 75%
 Optimizar Parámetros Espectróm.: No
 Nº de Re-muestras: 3

Parámetros Vapor - As
 Modo Vapor: Calentamiento Llama
 Compartimento Muestra: Mano Izq
 Velocidad Flujo Gas Soporte: 130mL/min
 Flujo Combustible Acetileno: 1.0L/min
 Kit Vapor: VP100
 Velocidad bomba: 40

Parámetros muestreo - As
 Muestreo: Ninguna

Parámetros Calibrac. - As
 Modo Calibrac.: Normal
 Unidades Concentrac.: µg/L
 Ajuste Aceptable: 0.995
 Estándar Maestro: 50.0000
 Ajuste Lineal: Linear
 Unidades Escala: µg/L
 Re-escalar Límite: 10.0%
 Usar Calibr. Almacenada: No
 Factor Escala: 1.0000
 Acción Fallida: Señalizar y continuar

Estándar	Conc. µg/L	Estándar	Conc. µg/L
Estándar1	3.0000	Estándar4	15.0000
Estándar2	5.0000	Estándar5	20.0000
Estándar3	10.0000	Estándar6	30.0000

Parámetros QC - As

Test	Conc. µg/L	Límites	Acción	Repetir
referencia QC 15	15.0000	90.0 hasta 110.0%	Continuar	Continuar siguiente Elemento

Result. Disolución - As

Y = 0.00712x + 0.0095
 Ajuste: 0.9962
 Conc. Característica: 0.6184

Normal: Ajuste lineal

ID Muestra	Señal Abs	Red %	Conc. µg/L	Conc. Corregida µg/L	Auto Dilución
As Blanco	0.005	6.2	0.0000		
1	0.005				

Fondo: 0.006
 8/20/2019 1:52:45

Estación Datos SOLAAR V11.03
 pág. 1 - Resultados

SOLAAR AA Report

Nombre Operador: Chromatography III

Fecha Informe: 8/20/2019 4:41:33

Archivo Result.: C:\Users\IChromatography III\Desktop\Metodos\GC de 07252017-2018.sir

Result. Disolución - As

ID Muestra	Señal	Rsd	Conc.	Conc. Corregida	Auto Dilución
	Abs	%	µg/L	µg/L	
	2	0.005	Fondo: 0.006	8/20/2019 1:52:50	
	3	0.004	Fondo: 0.006	8/20/2019 1:52:54	
As Estándar 1	0.090	2.2	9.0000		
1	0.029	Fondo: 0.011		8/20/2019 1:55:36	
2	0.030	Fondo: 0.011		8/20/2019 1:55:40	
3	0.031	Fondo: 0.011		8/20/2019 1:55:45	
As Estándar 2	0.046	1.1	6.0000		
1	0.045	Fondo: 0.013		8/20/2019 1:59:31	
2	0.044	Fondo: 0.012		8/20/2019 1:59:35	
3	0.044	Fondo: 0.012		8/20/2019 1:59:39	
As Estándar 3	0.083	1.4	10.0000		
1	0.083	Fondo: 0.012		8/20/2019 2:03:08	
2	0.085	Fondo: 0.012		8/20/2019 2:03:13	
3	0.082	Fondo: 0.011		8/20/2019 2:03:17	
As Estándar 4	0.122	0.9	16.0000		
1	0.123	Fondo: 0.011		8/20/2019 2:07:26	
2	0.123	Fondo: 0.010		8/20/2019 2:07:30	
3	0.121	Fondo: 0.011		8/20/2019 2:07:34	
As Estándar 6	0.168	1.9	20.0000		
1	0.153	Fondo: 0.009		8/20/2019 2:10:35	
2	0.157	Fondo: 0.009		8/20/2019 2:10:40	
3	0.158	Fondo: 0.009		8/20/2019 2:10:44	
As Estándar 8	0.218	1.0	30.0000		
1	0.215	Fondo: 0.008		8/20/2019 2:14:24	
2	0.215	Fondo: 0.008		8/20/2019 2:14:28	
3	0.219	Fondo: 0.009		8/20/2019 2:14:32	
As referencia GC 16	0.121	0.8	16.7267	16.7267	1.000
1	0.121	Fondo: 0.007		8/20/2019 2:17:23	
2	0.121	Fondo: 0.007		8/20/2019 2:17:28	
3	0.123	Fondo: 0.007		8/20/2019 2:17:32	
As MTRA M7982 REPETIBI	0.028	3.7	2.3419	2.3419	1.000
1	0.025	Fondo: 0.000		8/20/2019 2:23:43	
2	0.026	Fondo: -0.000		8/20/2019 2:23:47	
3	0.027	Fondo: -0.000		8/20/2019 2:23:52	
As MTRA M7982 REPETIBI	0.028	3.8	2.3718	2.3718	1.000
1	0.026	Fondo: -0.000		8/20/2019 2:24:42	
2	0.026	Fondo: -0.001		8/20/2019 2:24:46	
3	0.028	Fondo: -0.001		8/20/2019 2:24:51	
As MTRA M7982 REPETIBI	0.028	2.8	2.6743	2.6743	1.000
1	0.028	Fondo: -0.000		8/20/2019 2:25:40	
2	0.029	Fondo: -0.001		8/20/2019 2:25:45	
3	0.027	Fondo: -0.001		8/20/2019 2:25:49	
As MTRA M7982 REPETIBI	0.027	3.6	2.4928	2.4928	1.000
1	0.026	Fondo: 0.002		8/20/2019 2:26:40	
2	0.026	Fondo: 0.001		8/20/2019 2:26:44	
3	0.028	Fondo: 0.001		8/20/2019 2:26:48	
As MTRA M7982 REPETIBI	0.028	2.9	2.8084	2.8084	1.000
1	0.028	Fondo: 0.001		8/20/2019 2:28:02	
2	0.029	Fondo: -0.000		8/20/2019 2:28:07	
3	0.027	Fondo: 0.000		8/20/2019 2:28:11	
As MTRA M7982 REPETIBI	0.029	1.6	2.7487	2.7487	1.000
1	0.030	Fondo: -0.000		8/20/2019 2:29:18	
2	0.029	Fondo: 0.000		8/20/2019 2:29:22	
3	0.029	Fondo: 0.000		8/20/2019 2:29:26	
As MTRA M7982 REPETIBI	0.027	2.6	2.4813	2.4813	1.000
1	0.028	Fondo: 0.001		8/20/2019 3:12:58	
2	0.027	Fondo: 0.001		8/20/2019 3:13:02	
3	0.026	Fondo: 0.001		8/20/2019 3:13:07	
As MTRA M7982 REPETIBI	0.029	4.4	2.6796	2.6796	1.000
1	0.027	Fondo: -0.000		8/20/2019 3:18:07	
2	0.029	Fondo: -0.001		8/20/2019 3:18:12	
3	0.030	Fondo: -0.001		8/20/2019 3:18:16	

SOLAAR AA Report

Nombre Operador:Chromatography III

Fecha Informe:8/20/2019 4:41:33

Archivo Result.: C:\Users\Chromatography III\Desktop\Metodos\GC de 07262017-2018.stf

Result. Disolución - As

ID Muestra	Señal Abs	Red %	Cono. µg/L	Cono. Corregida µg/L	Auto Dilución
Ac MTRA M7382 REPETIBI	0.027	1.6	2.8878	2.8878	1.000
1	0.026	Fondo: -0.000		8/20/2019 3:21:23	
2	0.026	Fondo: 0.000		8/20/2019 3:21:27	
3	0.027	Fondo: 0.001		8/20/2019 3:21:31	
Ac MTRA M7382 REPETIBI	0.030	3.7	2.8272	2.8272	1.000
1	0.028	Fondo: 0.000		8/20/2019 3:24:55	
2	0.030	Fondo: -0.000		8/20/2019 3:24:59	
3	0.030	Fondo: -0.000		8/20/2019 3:25:03	
Ac ROBUSTEZ 20mL KI	0.017	6.0	1.0260	1.0260	1.000
1	0.016	Fondo: 0.030		8/20/2019 2:57:37	
2	0.018	Fondo: 0.030		8/20/2019 2:57:41	
3	0.017	Fondo: 0.030		8/20/2019 2:57:45	
Ac ROBUSTEZ 20mL KI	0.017	2.6	0.9815	0.9815	1.000
1	0.016	Fondo: 0.034		8/20/2019 2:58:37	
2	0.017	Fondo: 0.033		8/20/2019 2:58:41	
3	0.017	Fondo: 0.033		8/20/2019 2:58:46	
Ac ROBUSTEZ 20mL KI	0.019	4.5	1.3889	1.3889	1.000
1	0.020	Fondo: 0.035		8/20/2019 2:59:40	
2	0.019	Fondo: 0.036		8/20/2019 2:59:45	
3	0.019	Fondo: 0.036		8/20/2019 2:59:49	
Ac referencia GC 16	0.118	1.5	15.0011	15.0011	1.000
1	0.114	Fondo: 0.041		8/20/2019 3:02:28	
2	0.117	Fondo: 0.041		8/20/2019 3:02:32	
3	0.117	Fondo: 0.040		8/20/2019 3:02:37	