

Capítulo 10

Técnicas electroquímicas para la determinación y especiación de arsénico en aguas

MARIA ADELAIDE ALVES FERREIRA

10.1. TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

En el análisis voltamétrico se mide la intensidad de corriente que atraviesa un electrodo por aplicación de una diferencia de potencial. Las diferentes técnicas voltamétricas se distinguen, esencialmente, por la diferente forma de variación del potencial aplicado. Se puede decir que la evolución introducida en el tipo de modulación de la forma del potencial ha resultado de una investigación constante dirigida a alcanzar límites de detección cada vez menores, no debiendo olvidarse que las técnicas voltamétricas más avanzadas, con utilización de formas más complejas de modulación de potencial, están asociadas, en general, a límites de detección más bajos [1].

A continuación, se encuentran resumidas las distintas técnicas voltamétricas de impulsos con las respectivas formas de modulación del potencial y límites de detección. Las designaciones de los símbolos allí presentados son las siguientes:

τ : intervalo de tiempo referente al período de un ciclo;

t : tiempo de duración del impulso;

E_i : potencial inicial;

E_s : paso de potencial entre cada ciclo;

A : amplitud del impulso;

t_i , t_{i1} y t_{i2} : instantes en que se efectúa la medición de la intensidad de corriente.

El método voltamétrico de análisis químico se basa en la interpretación de las curvas intensidad de corriente - potencial, i vs. E , resultantes de la electrorreducción o electrooxidación de las especies en solución.

10.1.1. Polarografía Normal, NP

En el caso de un electrodo de gota de mercurio (DME), la ecuación analítica que traduce, en determinadas condiciones, la dependencia proporcional de la intensidad de corriente con la concentración de la especie en solución se denomina ecuación de Ilkovic y está descrita por [1]:

$$i_d = 708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_{sol} \quad (10.1)$$

Los símbolos presentes en la ecuación designan:

i_d : intensidad de corriente límite de difusión (μA)

n : número de electrones transferidos, relativos a la reacción global

D: coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

m: flujo de masa (mg s^{-1})

t: tiempo de vida de la gota (s)

C_{sol} : concentración de la especie electroactiva en solución (mmol L^{-1})

Los parámetros m y t ($t = t_{\text{máx}}$ tiempo al final del cual la gota es forzada a caer por acción de un martillo mecánico) son ajustados por el analista y se mantienen constantes. Por esta razón, el producto $708nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$ en la ecuación de Ilkovic puede ser sustituido por una constante k, tomando la ecuación una forma más simplificada:

$$i_d = kC_{\text{sol}} \quad (10.2)$$

Esta ecuación presupone que el mecanismo de transporte de masa de la especie electroactiva para la superficie ocurre por difusión, siendo el mecanismo de migración minimizado por adición de un electrolito soporte y el de convección a través de la estabilización de la solución (manteniendo la solución sin agitación) durante la fase de aplicación del potencial de redisolución; también se acepta que la difusión es del tipo lineal y que el área de la gota aumenta con el tiempo [2]. El reconocimiento de que la intensidad de corriente de difusión, i_d , aumentaba con el tiempo, siendo máxima para el tiempo de vida de la gota, al mismo tiempo que disminuía la intensidad de corriente de capacitancia, i_c , llevó a innovaciones en el modo de analizar la intensidad de corriente: ésta ha pasado a ser medida inmediatamente antes de la caída de la gota. No obstante, para valores de concentración inferiores alrededor de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, la i_d es del mismo orden de magnitud de la corriente faradaica i_f , es decir, $i_d \neq i_f$. Dado que la i_d no es directamente proporcional a la concentración de la especie electroactiva en solución, la ecuación de Ilkovic deja de ser válida. Resulta de aquí la limitación de la polarografía normal, NP, dictada por la i_c , a valores de concentración del orden de los $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 10.1).

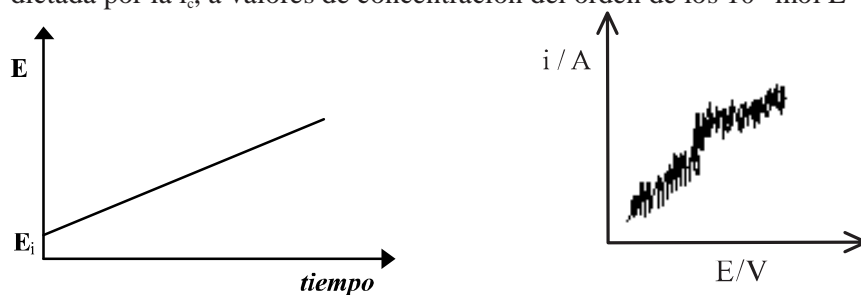


Figura 10.1. Técnica NP: a la izquierda se muestra la forma de la modulación del potencial con el tiempo y a la derecha el correspondiente tipo de voltograma i vs. V .

10.1.2. Voltametría normal de impulsos, NPV

En la voltametría normal de impulsos [2], NPV (Figura 10.2), se mantiene el potencial al valor del E_i durante la mayor parte del tiempo de vida de la gota (para que no haya agotamiento de la especie en la región próxima del electrodo), y un poco antes de la caída de la gota se aumenta bruscamente el potencial hasta un valor E durante un corto tiempo

* $i_{\text{total}} = i_f + i_r = i_f + (i_f + i_c)$, siendo i_f la intensidad de corriente faradaica, i_r la intensidad de corriente residual que es formada por una componente faradaica, i_r , debido a la oxidación o reducción de impurezas presentes en solución, y una componente capacitiva dominante, i_c , correspondiente a la carga eléctrica que tiene que ser transferida por el electrodo para que alcance el valor del E impuesto, debido a la carga de la doble capa.

(≈ 50 ms). Se procede a la medición de la intensidad de corriente inmediatamente antes de la caída de la gota, al tiempo t_i , y se termina el impulso llevando el potencial al valor E_s , al mismo tiempo que se desaloja la gota. Dado que la electrólisis es insignificante durante la mayor parte del tiempo de vida de la gota, la concentración de la solución se mantiene sensiblemente uniforme hasta la aplicación del impulso, que aumenta la intensidad de la corriente faradaica medida, permitiendo alcanzar límites de detección, para la generalidad de los elementos o especies, del orden de los 10^{-6} hasta 10^{-7} mol L $^{-1}$.

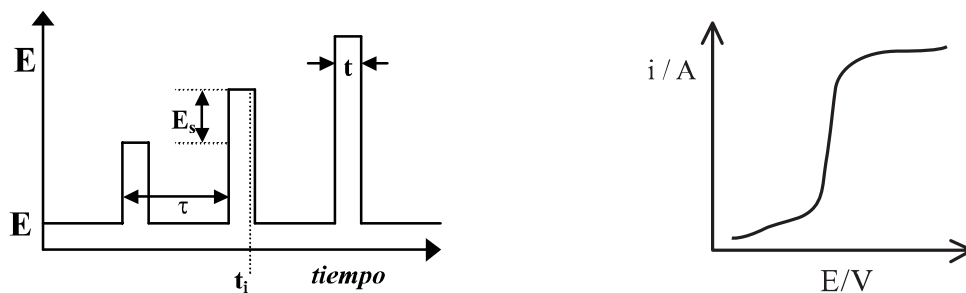


Figura 10.2. Técnica NPV: a la izquierda, forma de la modulación del potencial con el tiempo y a la derecha, el correspondiente tipo de voltograma i vs V .

10.1.3. Voltametría Diferencial de Impulsos, DPV

En la voltametría diferencial de impulsos [2, 3], DPV (Figura 10.3), el potencial inicial aplicado durante la mayor parte del tiempo de vida de la gota aumenta de gota en gota, en pequeños incrementos de amplitud constante, E_s ; un poco antes de la caída de la gota se aplica un impulso de potencial de valor constante durante un tiempo corto. Se miden dos intensidades de corriente en la misma gota: una inmediatamente antes de la aplicación del impulso, al tiempo t_{i1} , y otra inmediatamente antes de la caída de la gota, al tiempo t_{i2} . El registro se efectúa como la diferencia entre estas dos intensidades de corriente, $i_2 - i_1$, en función del potencial, dando origen a voltagramas en forma de “pico”. El aumento de sensibilidad en esta técnica se debe a la disminución de la contribución de la componente de intensidad capacitiva, una vez que se procede a la sustracción de dos valores relativamente próximos, permitiendo alcanzar límites de detección, para la generalidad de los elementos o especies, del orden de los 10^{-7} hasta 10^{-8} mol L $^{-1}$.

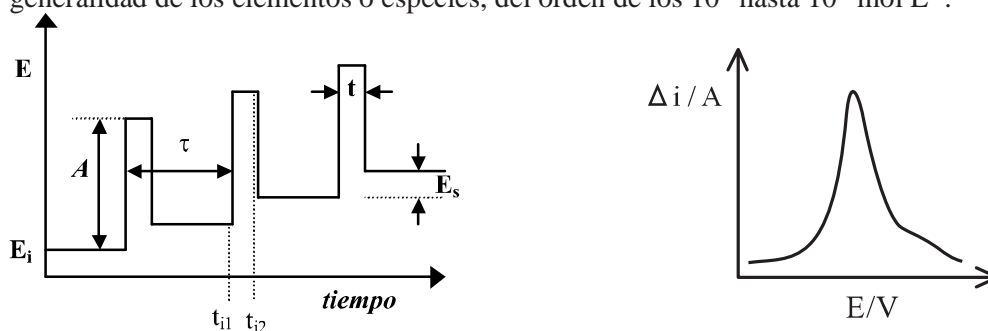


Figura 10.3. Técnica DPV: a la izquierda, la forma de la modulación del potencial con el tiempo y a la derecha, el correspondiente tipo de voltograma $\Delta i = i_2 - i_1$ vs. V .

10.1.4. Voltametría de onda cuadrada, SWV

En la voltametría de onda cuadrada, SWV (Figura 10.4), la corriente es medida durante intervalos de tiempo muy cortos en la parte final de la onda positiva, al tiempo t_i , y en

la parte final de la onda negativa, al tiempo t_{i2} , de cada onda cuadrada. La diferencia entre las intensidades de corriente, i_1-i_2 , se registra en función del potencial en escalón, y el voltograma obtenido es un pico simétrico idéntico al obtenido en la DPV. La SWV, en relación con la DPV, es más rápida y presenta una sensibilidad mayor, ya que la intensidad de corriente global resulta en la suma de dos corrientes: anódica (fase positiva del impulso, oxidación) y catódica (fase negativa del impulso, reducción). Dado que la SWV produce voltagramas en tiempos extremadamente cortos, la vuelve adecuada para ser utilizada acoplada a otras técnicas instrumentales como, por ejemplo, a la cromatografía líquida por detección de las especies que van siendo eluidas [4, 5]. La sensibilidad de la SWV es alrededor de dos a tres veces superior a de la DPV [2, 3].

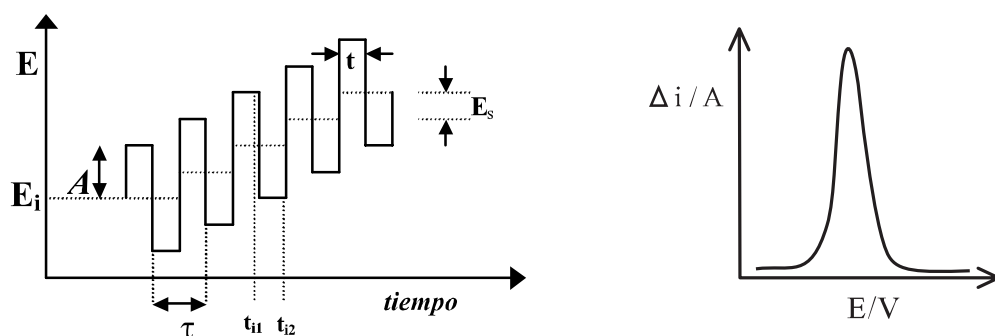


Figura 10.4. Técnica SWV: a la izquierda, la forma de la modulación del potencial con el tiempo y a la derecha, el correspondiente tipo de voltograma $\Delta i = i_1-i_2$ vs V.

10.2. ANÁLISIS VOLTAMÉTRICO CON PRECONCENTRACIÓN

Dado que la potencial toxicidad del arsénico depende en gran parte de sus formas fisicoquímicas, resulta muy importante la determinación individual de estas formas para que se conozca y entienda el papel que desempeñan en las aguas naturales y en la salud humana [6]. Su análisis cuantitativo se vuelve, sin embargo, difícil pues se encuentran en aguas naturales en concentraciones muy próximas a los límites de detección de varias técnicas, como la absorción atómica, la emisión óptica con plasma y la fluorescencia de rayos X. También influyen en el análisis otros factores como el límite de detección, el costo del equipamiento, el tiempo de análisis, la selectividad y la preparación de la muestra. El análisis voltamétrico con una fase de preconcentración surge, así, como una excelente alternativa en términos de técnicas instrumentales para la determinación de cationes metálicos en trazas en estudios ambientales o de control de aguas naturales y de consumo – conjuntamente con una característica extremadamente ventajosa para este tipo de estudios, que es poder discriminar directamente el estado de oxidación en que se encuentran las especies. La fase de preconcentración permite, así, aumentar el límite de detección al mismo tiempo que elimina de sobremanera el efecto de la matriz; incluso, después de la fase de preconcentración es posible cambiar la solución de la celda por otra que se considere más conveniente para proceder a la redisolución de la especie en análisis).

La aplicación del paso de preconcentración a las técnicas de DPV y SWV, mediante procesos electroquímicos o de adsorción, permite alcanzar límites de detección, para los elementos o especies en general, del orden de los 10^{-9} hasta 10^{-11} mol L⁻¹ [1-3], pudiendo este paso presentar mecanismos diferentes para las varias técnicas voltamétricas [7, 8].

10.3. COMPARACIÓN DE LÍMITES DE DETECCIÓN PARA DISTINTOS MÉTODOS INSTRUMENTALES EN LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO

La alteración del VMA (Valor Máximo Admisible) de 50 para 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para el As_{total} requiere la implementación de nuevas metodologías analíticas capaces de alcanzar límites de cuantificación alrededor de 5 hasta 10 veces inferiores al VMA estipulado. Muchas de las técnicas instrumentales que consiguen alcanzar estos límites de detección y cuantificación son demasiado costosas y sofisticadas para la gran mayoría de los laboratorios de análisis de aguas, requiriendo personal con un grado de calificación elevado. El desempeño de un método en relación a la exactitud, rapidez de análisis y costo es, así, determinante en la evaluación de conformidad de un valor VMA para una especie.

Las técnicas voltamétricas surgen como potenciales métodos instrumentales a utilizar dada su elevada sensibilidad analítica junto con equipamientos de bajo costo y de fácil utilización [9-13], que pueden ser adquiridos por la gran mayoría de los laboratorios y que pueden ser utilizados por personal no altamente calificado, con la ventaja de que puede proceder directamente a la especiación iónica del arsénico (As libre, inorgánico) en solución; la desventaja de esta técnica es que es monoelemental y lenta (tiempo de análisis de 10 hasta 15 min por muestra).

Todas estas características son difíciles de encontrar en métodos instrumentales con idénticos LD, descritos en otros capítulos de este libro, como la espectrometría de masa con plasma ICP (ICP-MS) [14, 15] o la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (AAS-GF) [15, 16] acoplados a generador de hidruros (HG) y/o a técnicas cromatográficas [15-18].

En un artículo de revisión [19] se puede consultar una compilación dedicada a las técnicas voltamétricas para la determinación de arsénico. Esta compilación es bastante pormenorizada, con abundante bibliografía, tipo de método voltamétrico, límite de detección, composición del electrolito soporte utilizado, parámetros operativos y especies interferentes.

En los artículos [20] y [21] se presenta un pequeño resumen sobre el avance en técnicas de especiación de arsénico, entre ellas técnicas de cromatografía gaseosa, HPLC, cromatografía iónica, electroforesis capilar y, de forma muy resumida, otras técnicas como difracción y fluorescencia de rayos X y la voltametría. Por otra parte, estas técnicas están descritas en otros capítulos de este libro.

Un aspecto importante en la especiación del arsénico es la preservación de la muestra después de su recolección. Los artículos [22] y [23] discuten y analizan en detalle varios procedimientos de preservación de muestras de agua, que también se pueden encontrar en el Capítulo 2 de este libro.

10.4. ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO INORGÁNICO EN AGUAS NATURALES POR SW-CSV CON EL ELECTRODO HMDE

La metodología SW-CSV fue aplicada [10] a tres grandes grupos de aguas naturales de la Región Norte de Portugal, con características especiales debidas a la especiación del arsénico inorgánico: aguas de naciente (lisas, de manantial), aguas minerales sulfúreas y aguas minerales gasocarbónicas. En la Figura 10.5 se presentan los resultados obtenidos, donde se puede observar la concentración relativa de las especies en el agua en particular y, al mismo tiempo, comparar las concentraciones relativas de las especies en los diferentes tipos de aguas.

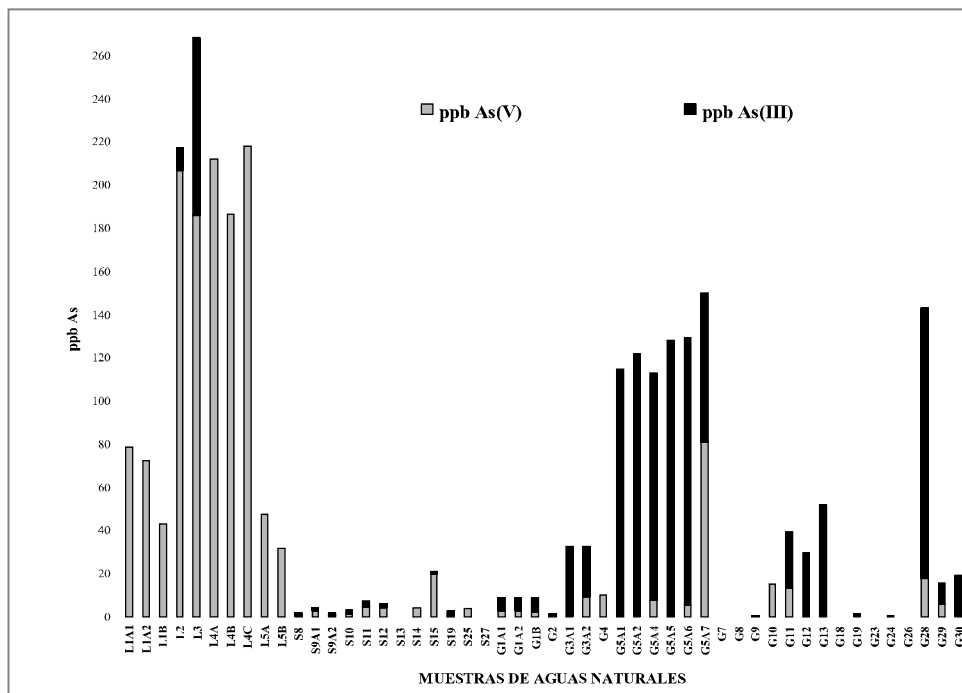


Figura 10.5. Resultados obtenidos para la especiación del arsénico inorgánico en aguas naturales. Aguas de nacimiento lisas: L1-L5; aguas minerales sulfúreas: S8-S27; aguas minerales gasocarbónicas: G1-G32.

A pesar de que el conjunto de aguas analizadas no permite extrapolar conclusiones seguras para todo el universo de aguas naturales, se pueden extraer de la Figura 10.5 ciertas conclusiones, por el menos para el grupo de aguas estudiadas:

- las aguas sulfúreas presentan, en general, las concentraciones más bajas de As_{total} ; y presentan casi sistemáticamente ambas formas de arsénico inorgánico, As(III) y As(V), aunque la relación entre sus concentraciones es variable;
- las aguas de nacimiento de manantial presentan las concentraciones más elevadas de As(V); presentan valores de As_{total} superiores a de las aguas sulfúreas y del mismo orden de magnitud que el de las aguas gasocarbónicas; presentan casi sistemáticamente, sólo la forma As(V);
- las aguas gasocarbónicas presentan los valores más elevados de As(III) y están presentes ambas formas de arsénico inorgánico, con el As(III) predominante sobre el As(V).

La Figura 10.5 demuestra también que la mayoría de las aguas de nacimiento lisas y de las aguas gasocarbónicas aquí estudiadas presentan valores de As_{total} que sobrepasan el VMA (10 ng mL^{-1}). Para el caso de algunas aguas gasocarbónicas, la forma más tóxica, As(III), es por sí sola superior al VMA. Se nota que estos dos tipos de aguas son potenciales fuentes de agua embotelladas para consumo humano. Sin embargo, debe ser notado que las aguas gasocarbónicas se someten antes del embotellamiento a oxigenación para remover iones de hierro, de modo que parte del As(III) es convertido en la forma menos tóxica de As(V), y al mismo tiempo son removidos por coprecipitación con los óxidos de hierro formados, disminuyendo el riesgo para la salud pública. Las aguas de nacimiento lisas, por el general, no se someten a oxigenación forzada pues no presentan una concentración de Fe(II) tan elevada que obligue a su remoción, por lo cual la concentración de As que presentan en el acuífero será la misma que en el agua embotellada, pudiendo tornarse un riesgo para la salud humana.

Las aguas sulfúreas estudiadas no presentan valores superiores al VMR, con excepción de un caso, pero ninguna de ellas alcanza el VMA. Estas aguas no están, por otra parte, destinadas al embotellamiento o al consumo humano. Algunas veces, se usan como bebidas indicadas por prescripción médica durante los tratamientos termales a los que se someten los pacientes, no presentando ningún riesgo para la salud pública.

La predominancia de As(V) parece así estar asociada a las aguas de circulación más superficial (caso de las aguas de nacimiento), más expuestas a procesos de oxigenación porque, a determinada altura de su curso entran en contacto con aguas de ríos o corrientes de agua de las lluvias, o porque resurgen a la superficie para, posteriormente, volver a infiltrarse en el suelo.

La presencia casi sistemática de As(III) está asociada a las aguas de proveniencia más profunda, las gasocarbónicas y las sulfúreas. El hecho de que las aguas gasocarbónicas presenten los valores más elevados de As(III) se relaciona no solamente con su propia composición química (naturalmente tamponadas debido a la presencia del sistema CO_2 (g)/ HCO_3^- (aq)) como a su origen profundo, estando muchas veces cercanas a accidentes tectónicos, como las fallas geológicas.

10.5. PROCEDIMIENTO DE OPERACIÓN PARA LA ESPECIACIÓN DE ARSÉNICO POR EL MÉTODO VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN CATÓDICA CON ONDA CUADRADA (SW-CSV) CON ELECTRODO DE MERCURIO DE GOTA SUSPENDIDA [10-12]

SECCION A. PROCEDIMIENTO

10.5.1. Aplicación

10.5.1.1. Este método es aplicable a la determinación de arsénico inorgánico total, As_{total} , y en el estado de oxidación 3+, As(III), en muestras de aguas naturales superficiales y profundas (naturales de nacimiento lisas (de manantial), minerales sulfúreas, minerales gasocarbónicas) y de escurrimiento [10-12].

10.5.1.2. Para las aguas minerales gasocarbónicas es necesario proceder previamente a un burbujeo de 30 minutos con argón o nitrógeno para la remoción del CO_2 libre, dado que éste interfiere en el método voltamétrico (las burbujas gaseosas de CO_2 provocan, a veces, caída de la gota de Hg y, por adsorción en su superficie, dificulta el pasaje de la corriente eléctrica).

10.5.1.3. El arsénico 5+, As(V), se obtiene por diferencia entre el total y el As(III).

10.5.1.4. El límite de detección (LD) del método para la especie inorgánica As(III) es de $0,13 \text{ ng mL}^{-1}$ y para el As_{total} es de $0,30 \text{ ng mL}^{-1}$.

10.5.1.5. El límite de cuantificación del método para la especie inorgánica As(III) es de $0,44 \text{ ng mL}^{-1}$ y para el As_{total} es de $1,0 \text{ ng mL}^{-1}$.

10.5.1.6. Mediante este método se puede determinar el arsénico(III) en un rango de $0,5 \text{ ng mL}^{-1}$ hasta 20 ng mL^{-1} , y el arsénico total en un rango de $1,2$ hasta 20 ng mL^{-1} ; mayores concentraciones de As(III) o As_{total} podrán ser determinadas por dilución adecuada.

10.5.2. Resumen del método

El método aquí practicado consiste en el análisis voltamétrico de As(III) por redisolución catódica con aplicación de un potencial de onda cuadrada (SW-CSV, *Square Wave Cathodic*

Stripping Voltammetry), sobre el electrodo de gota suspendida de mercurio (HMDE) [10].

Las determinaciones voltamétricas se efectúan con un sistema AUTOLAB, modelo PGSTAT10, de la ECO CHEMIE, con interfase para el electrodo de mercurio IME 663 (Figura 10.6 A) conectada al sistema de electrodos METROHM modelo Stand VA 663 (Figura 10.6 B), conteniendo el MME (Multi Mode Electrodo) de Hg (Figura 10.6 C). El programa utilizado para el control del sistema y adquisición de datos es el GPES, ECO CHEMIE, instalado en una computadora PC con procesador Pentium.

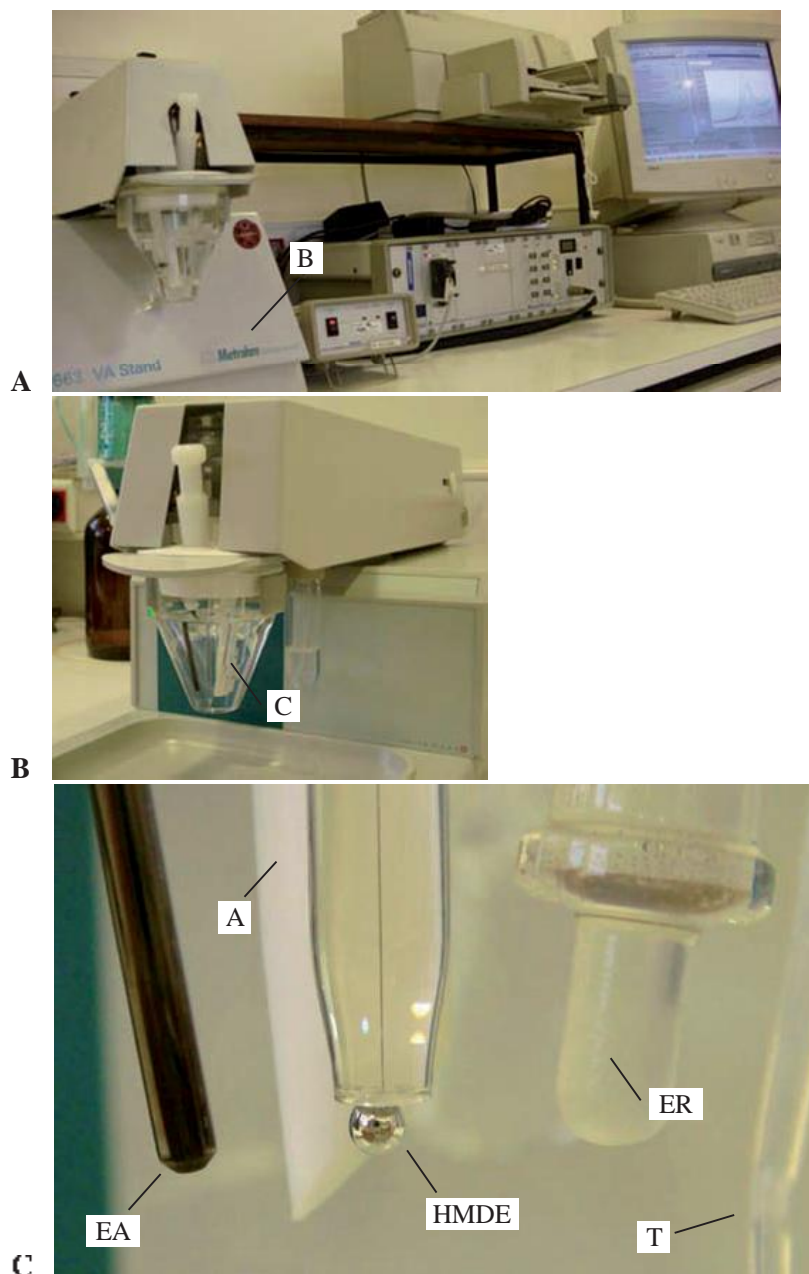


Figura 10.6. (A) Sistema AUTOLAB, modelo PGSTAT10, de ECO CHEMIE, con interfase para el electrodo de mercurio IME 663 unido a (B) sistema de electrodos de METROHM modelo Stand VA 663, que utiliza una celda voltamétrica de vidrio METROHM. (C) Detalle del sistema de electrodos utilizado: EA- electrodo auxiliar de carbono vítreo, ER- electrodo de referencia Ag/AgCl/ KCl 3 M, A- agitador de PTFE, HMDE- electrodo de trabajo de gota de mercurio, T – tubo de ventilación (argón) para remoción de O₂.

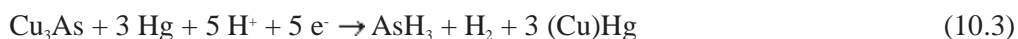
Otro sistema voltamétrico utilizado es el modelo 797VA Computrace de la METROHM (Figura 10.7), que usa también el HMDE.



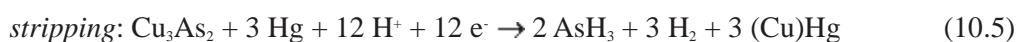
Figura 10.7. Sistema COMPUTRACE, modelo 797VA, de METROHM, con electrodo HMDE.

La reducción de As(III) es efectuada por la aplicación de un potencial negativo de alrededor de -0,38V, durante un determinado período de tiempo (30 seg). Después de este período de deposición, se efectúa el paso de remoción (*stripping*) con un barrido (*sweeping*) catódico de potencial de -0,60 hasta -0,96 V. Estas reacciones de electrodo ocurren en presencia del catión Cu(II) y en medio ácido fuerte de HCl, teniendo el Cu(II) así como el anión Cl⁻ papeles importantes en el aumento de la intensidad y en la mejora de la señal analítica en forma de pico, dando por resultado un aumento en la sensibilidad del método. Los mecanismos de reacción que ocurren en la superficie de la gota de Hg entre el Cu²⁺ y el As(III), propuestos por algunos autores, son los siguientes:

a) Kotoucek y col. [12] sugieren que se produce una amalgama de Cu en la superficie del electrodo de Hg, reaccionando después el As(III) con esta amalgama para originar arseniuro de cobre, que será reducido durante el paso del *stripping* catódico. Se considera que se forma Cu₃As₂, pero, de acuerdo con un análisis de rayos X, se verificó la existencia del compuesto intermetálico Cu₃As. Admitiendo que es éste el compuesto formado, el mecanismo de la reacción del electrodo propuesto es la siguiente:



b) Sadana [11] propone el siguiente mecanismo:

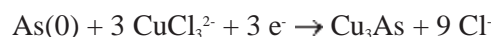


La reducción polarográfica del arsénico, conforme a este autor, ocurre en dos pasos: el primero (señal a E = -0,47 V) corresponde a la reducción del arseniuro a As(0) elemental y el segundo (señal a E = -0,72 V) a la reducción a AsH₃.

c) Li y Smart [13] proponen que la deposición de arsénico ocurre por reducción de As(III) a As(0) y de Cu(II) a Cu(0), según el mecanismo:



El As(0) y el Cu(0)(Hg) depositados en la superficie del electrodo pueden, entonces, formar compuestos intermetálicos en diferentes relaciones Cu:As (Cu_xAs_y) dependiendo de E_d y de la concentración de H^+ . Puede ser posible, también, que ocurra formación de Cu(I) en el HMDE, que luego se estabiliza por formación de cloro complejos. Un probable compuesto resultante de la reacción de Cu(I) con As(0) será:



Cuando se efectúa el *sweeping* catódico de potencial, el Cu_3As se reduce a cobre alrededor de -0,76 V y el arsénico genera arsina:



10.5.3. Precauciones de seguridad

Emplear guantes y gafas de protección en la manipulación de soluciones ácidas y básicas. Los ácidos concentrados deben ser manipulados con cuidado y en el interior de una campana extractora de gases, debido a que pueden provocar quemaduras graves y liberan vapores tóxicos.

La medición de volúmenes de soluciones debe ser efectuada con la utilización de un pipeteador manual o de una pipeta automática.

Las manos deben lavarse muy bien después de la manipulación del trióxido de arsénico (As_2O_3) y de soluciones concentradas de As.

Los restos de Hg líquido contenidos en el vaso voltamétrico deben ser guardados en un frasco con tapón, y recubiertos con agua, para su posterior traspaso a una compañía de reciclaje de este tipo de productos.

10.5.4. Precauciones técnicas con las soluciones

10.5.4.1. La solución *stock* estándar certificada de 1 g L^{-1} de As(V), disponible comercialmente, debe usarse dentro de su plazo de validez; después de abierta, tiene 1 año de validez.

10.5.4.2. La solución *stock* estándar certificada de 1 g L^{-1} de As(III) se prepara a partir del patrón primario trióxido de arsénico, As_2O_3 . El As_2O_3 debe ser primero secado por 2 horas en estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Preparada la solución, tiene 1 año de validez.

10.5.4.3. Las soluciones estándar de As 50 mg L^{-1} (As(V) y As(III)) se preparan cada tres meses.

10.5.4.4. Las soluciones estándar de As 1 mg L^{-1} (As(V) y As(III)) se preparan cada mes.

10.5.4.5. Las soluciones estándar de As 100 ng mL^{-1} (As(V) y As(III)) y los estándares de calibración se preparan el día del análisis.

10.5.4.6. La solución de Cu(II) 10 g L^{-1} y 35 g L^{-1} se preparan a partir de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y tienen 1 año de validez.

10.5.4.7. El ácido clorhídrico concentrado debe añadirse por medio de un dosificador automático, por las paredes del matraz volumétrico.

10.5.5. Buenas prácticas empleadas en la técnica analítica

10.5.5.1. Verificar que la presión del tubo de argón sea de $1,0 \pm 0,2$ bar.

10.5.5.2. Verificar el buen estado de las mangueras conductoras de flujo.

10.5.5.3. Verificar que la celda voltamétrica y los electrodos queden limpios.

10.5.5.4. Verificar el estado de los electrodos previamente al análisis, corriendo la función del programa analítico *Electrode Test*.

10.5.5.5. Verificar la calidad de los reactivos

- Calidad del ácido clorhídrico, HCl p.a.

Siempre que se abra una nueva botella de HCl p.a. (pro-análisis), se debe preparar una solución con 1,00 mL de HCl en un matraz de 10 mL y leer voltaméricamente por SW-CSV. La línea de base del voltograma no debe contener ninguna señal analítica. La calidad del HCl no necesita ser SUPRAPUR, la calidad p.a., es suficiente si la línea de base fuese plana.

- Calidad del cloruro de cobre, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cuando se abra un nuevo frasco de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, para la preparación de las soluciones 10g L^{-1} o 35g L^{-1} de Cu(II), se debe preparar una solución en un matraz de 10 mL con 1,00 mL de HCl y 50 μL de solución 10g L^{-1} de Cu(II) y leer voltaméricamente por SW-CSV. La línea de base del voltograma no debe contener ninguna señal analítica.

10.5.6. Limpieza del material de trabajo

- Enjuagar todo el material con agua de grifo inmediatamente después de que se ha usado en el análisis.
- El material de vidrio que presenta rajaduras debe ser depositado en el recipiente respectivo para reciclado.
- Remover etiquetas y grabados con alcohol y algodón.
- Enjuagar abundantemente con agua de grifo.
- Lavar todo el material con detergente especial Extrán Merck o similar con escobilla de tamaño y forma adecuada.
- Enjuagar abundantemente con agua de grifo.
- Colocar todo el material de vidrio (balones, pipetas, frascos) en ácido nítrico 1:4 durante 4 horas como mínimo.
- Enjuagar abundantemente con agua de grifo.
- Enjuagar cuatro, o las veces que fueren necesarias, con agua desionizada hasta que la conductividad del agua de lavado sea igual a la del agua desionizada.
- Secar en estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

10.5.7. Interferencias

Las interferencias que pueden ocurrir en este método son las siguientes:

- Interferencias químicas provenientes de la superposición total o parcial de áreas de picos referentes a dos o más elementos que se redisuelven a un potencial próximo del elemento a analizar, o que coexisten en concentraciones muy altas con relación a la concentración de la especie en análisis. Existen interferencias de Bi^{3+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} , Zn^{2+} , NO_2^- y NO_3^- pero en concentraciones mayores a las esperadas en aguas naturales

y minerales. Se^{4+} , Sb^{3+} y S^{2-} , en concentraciones que pueden ocurrir en aguas naturales y minerales provocan fuertes interferencias. Se^{4+} en concentraciones de 1 ng mL^{-1} disminuye la corriente del pico del As(III); Sb^{3+} en concentraciones superiores a 3 ng mL^{-1} provoca la desaparición del pico de As(III); S^{2-} en concentraciones de 2 mg L^{-1} disminuye la corriente del pico de As(III) y origina la aparición de dos nuevos picos, uno a la izquierda y el otro a la derecha del pico del As(III). El S^{2-} es problema solamente en el caso de las aguas sulfúreas, pero como la acidez del medio en la celda voltamétrica es suficiente para convertir S^{2-} en H_2S gaseoso, que será removido de la solución durante la ventilación con argón, la interferencia puede ser reducida.

- Interferencias físicas de matriz resultantes de diferentes características físicas entre los estándares de calibración y las muestras (viscosidad y tensión superficial, presencia de sustancias coloidales).

- Interferencias de matriz provocadas por diferencias acentuadas en la constitución de las soluciones estándar y muestras (acidez, fuerza iónica, presencia de sustancias orgánicas).

10.5.8. Instrumental / materiales

10.5.8.1. Potenciostatos/galvanostatos: a) Eco Chemie Autolab PGSTAT10 con sistema de electrodos Metrohm Stand VA 663 e interfase IME 663; b) 797 VA Computrace Metrohm.

10.5.8.2. Electrodo multimodo de trabajo de mercurio de gota suspendida, Metrohm MME 6.1246.020.

10.5.8.3. Electrodo auxiliar de carbono vítreo Metrohm 6.1247.000.

10.5.8.4. Electrodo de referencia Metrohm de Ag/AgCl de dupla unión 6.0728.000.

10.5.8.5. Balanza analítica Mettler AE160.

10.5.8.6. Pipetas y matraces de vidrio volumétricos de clase AH.

10.5.8.7. Material de vidrio común de laboratorio.

10.5.9. Reactivos

10.5.9.1. Agua ultrapura obtenida con el sistema Millipore ELIX10 con conductividad $< 0,07 \mu\text{S cm}^{-1}$.

10.5.9.2. Solución *stock* de As(V) 1 g L^{-1} pronta a utilizar (estándar certificado) MERCK, REAGECON o ALFA AESAR.

10.5.9.3. Solución estándar 50 mg L^{-1} de As(V). En un matraz volumétrico de 100 mL, pipetear 5 mL de solución *stock* 1 g L^{-1} de As(V) y adicionar 1 mL de HCl concentrado; ajustar el volumen con agua desionizada y agitar bien. Trasvasar a un frasco de plástico o vidrio opaco de 100 mL con la identificación de la solución y respectiva concentración; colocar una etiqueta con la fecha de preparación y el nombre del operador. Esta solución tiene validez de 3 meses.

10.5.9.4. Solución estándar 1 mg L^{-1} de As(V). En un matraz volumétrico de 100 mL, pipetear 2 mL de solución estándar 50 mg L^{-1} de As(V) y adicionar 1 mL de HCl concentrado; ajustar el volumen con agua desionizada y agitar bien. Trasvasar a un frasco de plástico o vidrio opaco de 100 mL con la identificación de la solución y respectiva concentración; colocar una etiqueta con la fecha de preparación y el nombre del operador. Esta solución tiene validez de 1 mes y debe ser guardada en un armario, protegida de la luz solar.

10.5.9.5. Solución estándar $50 \mu\text{g L}^{-1}$ As(V). En un matraz volumétrico de 100 mL, pipetear 5 mL de solución estándar 1 mg L^{-1} de As(V) y adicionar 1 mL de HCl concentrado;

ajustar el volumen con agua desionizada y agitar bien. Esta solución debe ser preparada el día del análisis.

10.5.9.6. Trióxido de arsénico As_2O_3 , grado pro-análisis, Merck o Riedel.

10.5.9.7. Solución *stock* As(III) 1 g L^{-1} . Pesar en la balanza analítica, en un frasco de vidrio de 50 mL, 0,1320 g de As_2O_3 . Adicionar 1 mL de solución 20% (m/v) de NaOH y, con ayuda de una varilla de vidrio, disolver rápidamente el As_2O_3 . Luego que la solución se vea totalmente límpida, adicionar rápidamente un poco de agua desionizada y, con cuidado, 2 mL de HCl concentrado, agitando con la varilla. Trasvasar de modo cuantitativo la solución a un matraz volumétrico de 100 mL y ajustar el volumen con agua desionizada y agitar bien. Trasvasar a un frasco de plástico o vidrio opaco de 100 mL con la identificación de la solución y respectiva concentración; colocar una etiqueta con la fecha de preparación y el nombre del operador. Esta solución tiene validez de 1 año.

10.5.9.8. Solución estándar 50 mg L^{-1} As(III). En un matraz volumétrico de 100 mL, pipetear 5 mL de solución *stock* 1 g L^{-1} As(III) y adicionar 1 mL de HCl concentrado; ajustar el volumen con agua desionizada y agitar bien. Trasvasar a un frasco de plástico o vidrio opaco de 100 mL con la identificación de la solución y respectiva concentración; colocar una etiqueta con la fecha de preparación y el nombre del operador. Esta solución tiene validez de 3 meses.

10.5.9.9. Solución estándar 1 mg L^{-1} As(III). En un matraz volumétrico de 100 mL, pipetear 2 mL de solución estándar 50 mg L^{-1} As(III) y adicionar 1 mL de HCl concentrado; ajustar el volumen con agua desionizada y agitar bien. Trasvasar a un frasco de plástico o vidrio opaco de 100 mL con la identificación de la solución y respectiva concentración; colocar una etiqueta con la fecha de preparación y el nombre del operador. Esta solución tiene validez de 1 mes y debe ser guardada en un armario, protegida de la luz solar.

10.5.9.10. Solución estándar $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III). En un matraz volumétrico de 100 mL, pipetear 5 mL de solución estándar 1 mg L^{-1} de As(III) y adicionar 1 mL de HCl concentrado; ajustar el volumen con agua desionizada y agitar bien. Esta solución debe ser preparada el día del análisis.

10.5.9.11. Solución de Referencia Interna, SRI: $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) + $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) ($20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ As_{total}). En un matraz volumétrico de 100 mL, pipetear 1 mL de solución estándar 1 mg L^{-1} de As(III), 1 mL de solución estándar 1 mg L^{-1} de As(V), 1 mL de HCl y ajustar el volumen con un **agua natural comercial** (embotellada) elegida como matriz de la SRI. Esta solución debe ser preparada el día del análisis.

10.5.9.12. Cloruro de cobre (II) dihidratado, grado pro-análisis, Merck o Riedel.

10.5.9.13. Solución 10 g L^{-1} de Cu(II). En un frasco de 80 mL pesar 1,3415 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, adicionar unos 30 mL de agua desionizada y 0,50 mL de HCl concentrado. Disolver completamente la sal con ayuda de una varilla y ajustar el volumen a 50 mL. Trasvasar a un frasco de plástico de 50 mL con la identificación de la solución y respectiva concentración; colocar una etiqueta con la fecha de preparación y el nombre del operador. Esta solución tiene validez de 1 año.

10.5.9.14. Solución 35 g L^{-1} de Cu(II). En un frasco de 80 mL pesar 4,6940 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, adicionar alrededor de 30 mL de agua desionizada y 0,50 mL de HCl concentrado. Disolver completamente la sal con ayuda de una varilla y ajustar el volumen a 50 mL. Trasvasar a un frasco de plástico de 50 mL con la identificación de la solución y respectiva concentración; colocar una etiqueta con la fecha de preparación y el nombre del operador. Esta solución tiene validez de 1 año.

10.5.9.15. Hidróxido de sodio, NaOH, en tabletas, grado pro-análisis, Merck o Riedel.

10.5.9.16. Solución 20% (m/v) de NaOH. En un frasco de 150 mL pesar 20 g de NaOH

y adicionar agua desionizada hasta 100 mL. Disolver completamente la sal con ayuda de una varilla y trasvasar a un frasco de plástico de 100 mL, con la identificación de la solución y respectiva concentración; colocar una etiqueta con la fecha de preparación y el nombre del operador. Esta solución tiene validez de 6 meses.

10.5.9.17. Tiosulfato de sodio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, ampolla 0,1mol, Normex Carlo Erba o Fixanal Riedel.

10.5.9.18. Solución 0.40 mol/L de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Trasladar de modo cuantitativo el contenido de la ampolla con 0,1mol de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, a un matraz volumétrico de 250 mL. Ajustar el volumen con agua desionizada, agitar y transferir a un frasco de plástico de 250 mL, con la identificación de la solución y respectiva concentración; colocar una etiqueta con la fecha de preparación y el nombre del operador. Esta solución tiene validez de 4 meses.

10.5.9.19. Ácido clorhídrico concentrado (HCl), 37% (p/p), p.a., Panreac, Riedel, Merck o similar.

10.5.9.20. Argón comprimido, Alphagaz Tipo 1 (grado pureza > 99,9994%), provisto por la compañía Air-Liquide.

10.5.10. Verificación del equipo

10.5.10.1. En esta descripción se asume que el equipo ya se encuentra debidamente montado, especialmente en lo que respecta a líneas de gases y conexiones eléctricas y que deberán ser consultados los manuales de operación del *Stand* de electrodos VA663/ Metrohm [24], del AUTOLAB PGTAT10/ Eco Chimie [25] y del 797VA Computrace/ Metrohm [26, 27].

10.5.10.2. Abrir la llave del tubo de argón y verificar si el manómetro registra 1 bar.

10.5.10.3. Encender el potencióstato/galvanostato, la impresora y la computadora.

10.5.10.4. Ingresar en el programa GPES en el caso del equipo AUTOLAB y, después, encender la interfase IME663; en el caso del equipo Computrace, ingresar en el programa 797VA Computrace.

10.5.10.5. Verificar las condiciones instrumentales para la determinación de arsénico (As(III) o As_{total}), ingresando en el respectivo archivo (consultar el manual de *software* del respectivo equipo) (ver Tabla 10.1).

10.5.10.6. Lavar la celda voltamétrica y los electrodos con agua desionizada.

10.5.10.7. Preparar un blanco reactivo y probar los electrodos haciendo correr la función del programa analítico *Electrode Test*; si el *test* es bueno, avanzar con el análisis.

Tabla 10.1. Parámetros instrumentales de análisis para As(III) y As_{total} por SW-CSV

	As(III)		As _{total}	
Pretreatment				
Purge time (s):	600		600	
Contitioning potential (V):	0		0	
Duration (s):	0		0	
Deposition potential (V):	-0.38	(puede variar entre -0.34 hasta -0.45)	-0.43	(puede variar entre -0.40 hasta -0.46)
Duration (s):	30		180	(120 – 300)
Equilibration time (s):	8		8	
Measurement				
Cell off after measurement:	☒		☒	
Frequency (8 – 2000Hz):	200		300	
Potentials				
Initial potential (V):	-0.58		-0.50	
End potential (V):	-0.96		-0.90	
Step potential (V):	0.002		0.002	
Amplitude (V):	0.040		0.050	
Standby potential (V):	0		0	

10.5.11. Calibración del método

Calibración analítica por el método de la recta de calibración para determinación de As(III).

10.5.11.1. El día del análisis preparar las soluciones estándar de As(III) para la curva de calibración, en medio 1,0 mol L⁻¹ HCl y 50 mg L⁻¹ Cu(II). En matraces volumétricos de 10 mL pipetear los siguientes volúmenes (Tabla 10.2) de la solución estándar 50 µg L⁻¹ de As(III).

10.5.11.2. Inmediatamente y en campana extractora de gases, añadir 1,0 mL de HCl concentrado y 50 µL de la solución 10 g L⁻¹ de Cu(II).

10.5.11.3. Llevar a volumen con agua desionizada y agitar bien. Continuar según se indica en el ítem 10.5.13 (curva de calibración de As(III)).

Tabla 10.2. Preparación de la curva de calibración y del estándar de control CTRL para la determinación de As(III).

Estándar	$V_{50 \mu\text{g mL}^{-1} \text{As(III)}}$	$\mu\text{g L}^{-1} \text{As(III)}$
S0	0	0
S1	50 μL	0,25
S2	100 μL	0,50
S3	0,20 mL	1,0
S4	0,50 mL	2,5
S5	1,00 mL	5,0
S6	2,00 mL	10
S7	4,00 mL	20
Control	$V_{50 \mu\text{g mL}^{-1} \text{As(III)}}$	$\mu\text{g L}^{-1} \text{As(III)}$
CTRL 1	0,20 mL	1,0
CTRL 2	1,0 mL	5,0

Nota: las soluciones de control, CTRL, deben ser preparadas a partir de una solución *stock* 1 g L^{-1} de As(III) diferente de la empleada en la preparación de las soluciones para calibración.

Calibración analítica por el método de la recta de calibración para determinación de As_{total}

10.5.11.4. El día del análisis, preparar las soluciones estándar de As(V) para la curva de calibración, en medio $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, $3,2 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y 350 mg L^{-1} de Cu(II). En frascos volumétricos de 10 mL, pipetear los siguientes volúmenes (Tabla 10.3) de la solución estándar de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V).

Tabla 10.3. Preparación de la curva de calibración y del estándar de control CTRL para la determinación de As_{total}

Estándar	$V_{50 \mu\text{g mL}^{-1} \text{As(V)}}$	$\mu\text{g L}^{-1} \text{As}_{\text{total}}$
S0	0	0
S1	100 μL	0,50
S2	0,20 mL	1,0
S3	0,50 mL	2,5
S4	1,00 mL	5,0
S5	2,00 mL	10
S6	4,00 mL	20
Control	$V_{50 \mu\text{g mL}^{-1} \text{As}_{\text{total}}}$	$\mu\text{g L}^{-1} \text{As}_{\text{total}}$
CTRL 1	0,50 mL	2,5
CTRL 2	2,00 mL	10

Nota: las soluciones de control, CTRL, deben ser preparadas a partir de una solución *stock* 1 g L^{-1} As(V) diferente de la empleada en la preparación de las soluciones para calibración.

10.5.11.5. Inmediatamente, y en campana extractora de gases, añadir, en este orden, 1,0 mL de HCl concentrado, 80 μL de solución $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y 100 μL de solución 35 g L^{-1} de Cu(II), agitando siempre un poco entre la adición de cada reactivo.

10.5.11.6. Llevar a volumen con agua desionizada y agitar bien. Continuar según se indica en el ítem 10.5.13 (curva de calibración para As_{total}).

10.5.12. Muestreo y preservación

10.5.12.1. Debido a la elevada sensibilidad del método analítico, los frascos de muestras y todo el material restante, así como los reactivos, deben estar libres de arsénico.

10.5.12.2. En la recolección, la muestra de agua natural debe filtrarse a través de una membrana con porosidad de 0,20 μm (acetato de celulosa o PET) en botellas de vidrio oscuro e inmediatamente acidificada con HCl 1% se añade 1,0 mL de HCl concentrado por cada 100 mL de muestra. Las soluciones se guardan en un armario, fuera de la acción de la luz solar, y se mantienen a temperatura ambiente del laboratorio.

10.5.12.3. Los análisis de As(III) deben ser efectuados primero y el más rápido posible, de preferencia no excediendo los dos días después de su recolección.

10.5.12.4. Los análisis de As_{total} pueden ser efectuados hasta un mes después de la colecta.

10.5.13. Procedimiento de análisis del As(III)

Método de la curva de calibración para As(III)

10.5.13.1. Ingresar a la ventana de los directorios y clicar en "C:\", después clicar en las carpetas, ya creadas, "arsénico" y "as3" y, por fin, crear la carpeta en la cual se grabarán los resultados, por ejemplo, "12feb08", la fecha del análisis en curso.

10.5.13.2. Ingresar a la ventana del programa analítico GPES y abrir el *Method File* ya creado "As3Cu50" (ver Tabla 10.1 para verificar las condiciones instrumentales).

10.5.13.3. Enjuagar la celda voltamétrica y los electrodos con agua desionizada y secar con papel absorbente.

10.5.13.4. Trasvasar el contenido del matraz del estándar S0 (Tabla 10.2) a la celda voltamétrica y comenzar el análisis cliqueando en *Start* en la ventana del programa GPES.

10.5.13.5. Terminado el ensayo, con la presentación del voltagrama en la pantalla de la computadora, registrar el resultado cliqueando en *File*, "Save fecha As...". En la ventana de los directorios, clicar en "C:\", y en las carpetas, ya creadas, "arsénico" y "as3" y, finalmente, en la carpeta con la fecha del análisis inicialmente creada (p. ej. "12feb08").

10.5.13.6. Escribir el nombre del archivo, por ejemplo, "0ppb.oew" (no puede tener más que 8 caracteres y tiene que tener la extensión ".oew") y clicar en *Enter*.

10.5.13.7. Calcular la intensidad del pico, I_p : en la ventana del voltagrama "Fecha presentation", clicar en *Analysis* y *Peak Search*. En la ventana del *Peak Search* clicar en *Options*>> y seleccionar las siguientes condiciones en la ventana *Peak Search Options* (ver Tabla 10.4):

Tabla 10.4. Condiciones instrumentales para el cálculo de la intensidad del pico voltamétrico, I_p .

Search	Peak	Baseline
<input checked="" type="radio"/> Free cursor	<input checked="" type="radio"/> Whole peak	<input checked="" type="radio"/> Linear baseline
Minimum		
Peak width: 0.005		
Peak height: 1.0E-20		

10.5.13.8. Después de seleccionar las condiciones para el cálculo de la I_p , clicar en *Close* y, nuevamente en la ventana *Peak Search*, clicar en *Search*; se abre la nueva ventana *Markers*.

10.5.13.9. Con el cursor, definir en la línea de base del voltagrama los dos puntos

mínimos del pico (uno a la derecha y el otro a la izquierda del pico) y clicar en *OK*. La intensidad del pico está dada por la altura de la línea vertical definida por el punto máximo del pico y el punto en que intersepta la recta definida por los dos puntos de la línea de base.

10.5.13.10. El resultado se muestra en la nueva ventana *Peak Search Results*; clicar en *OK* en esta ventana. En la ventana *Peak Search* clicar en *Close*. Los resultados quedan archivados (pero no registrados) en el *Buffer* de la ventana *Analysis Results*.

10.5.13.11. Repetir el procedimiento del punto 10.5.13.3 al 10.5.13.10, hasta la última solución estándar.

10.5.13.12. Para observar los resultados en cualquier momento del ensayo, clicar en *Window* en la barra horizontal del *GPES Manager* y después en *Analysis Results*. Para cerrar la ventana *Análisis Results* clicar en el botón "—" de la esquina superior izquierda de la ventana y después en *Close*.

10.5.13.13. Para imprimir los resultados, clicar en el icono de la "impresora" que se encuentra en la barra horizontal del *GPES Manager*. En la ventana *Print select*, seleccionar "Window" y en la ventana *Print Window* seleccionar *Analysis Results*. Clicar en *OK* para imprimir.

10.5.13.14. En una hoja de cálculo EXCEL, introducir los datos de la línea de calibración y determinar sus parámetros, empleando las funciones matemáticas del EXCEL. La recta deberá tener, como mínimo, un coeficiente de correlación de 0,99. En caso de no suceder esto, se debe verificar cuál es el estándar que queda fuera de la correlación, preparar una nueva solución y leer voltaméricamente.

Lectura de las muestras de As(III) por el método de la curva de calibración

10.5.13.15. En un matraz volumétrico de 10 mL, pipetear el volumen adecuado de la muestra de agua a analizar (se podrá comenzar con un volumen de 5 mL de muestra).

10.5.13.16. Adicionar al matraz conteniendo la muestra 1,0 mL de HCl concentrado, 50 μ L de solución 10 gL⁻¹ de Cu(II). Ajustar el volumen con agua desionizada y agitar bien.

10.5.13.17. Seguir el procedimiento descrito del punto 10.5.13.3 hasta el punto 10.5.13.10 (ahora con muestra y no estándar).

10.5.13.18. Dependiendo del resultado obtenido, verificar si es necesario repetir la lectura cambiando el volumen de la toma.

10.5.13.19. De 10 en 10 muestras, efectuar ensayos de duplicados (ver Sección B, punto 10.5.20).

10.5.13.20. De 10 en 10 muestras y intercalando con los ensayos de duplicados, efectuar ensayos de recuperación (ver Sección B, punto 10.5.20).

10.5.13.21. De 10 en 10 muestras leer las SRI (ver Sección B, punto 10.5.18.2) y el CTRL (ver Sección B, punto 10.5.23).

10.5.13.22. Terminado el análisis, cerrar el equipo.

10.5.13.23. Cerrar todas las ventanas en la computadora.

10.5.13.24. Cerrar los botones del *Power* de todos los equipos (computadora, impresora, AUTOLAB, Interfase IME663).

10.5.13.25. Cerrar la llave del tubo de argón.

10.5.14. Lectura de las muestras de As(III) por el método de la adición sucesiva de estándar

10.5.14.1. Cuando exista interferencia de matriz, debe ser aplicado el método de la adición sucesiva de estándar

10.5.14.2. Preparar tres soluciones de muestra con tomas de volúmenes iguales y en matraces de 10 mL.

10.5.14.3. Si la concentración de la muestra es inferior a $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III), no adicionar solución estándar a una de las muestras; a la segunda muestra adicionarle 0,10 mL y a la tercera 0,20 mL de solución estándar $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III).

10.5.14.4. Si la concentración de la muestra es superior a $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III), no adicionar solución estándar a una de las muestras; a la segunda muestra adicionarle 1 mL y a la tercera 2 mL de solución estándar $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III).

10.5.14.5. Leer cada una de las soluciones voltamétricamente según el procedimiento descrito del punto 10.5.13.3 hasta el punto 10.5.13.9 (ahora con muestra y no estándar).

10.5.14.6. Calcular la concentración de la muestra, C , a partir de la ecuación $C = i/d$, siendo i la ordenada al origen y d la pendiente.

10.5.15. Procedimiento de análisis del As_{total}

Método de la curva de calibración para As_{total}

10.5.15.1. Ingresar en la ventana de los directorios y clicar en “C:\”; después clicar en las carpetas, ya creadas, “arsénico” y “astotal” y, por fin, crear la carpeta en la que se grabarán los resultados, por ejemplo, “12feb08”, la fecha del análisis en curso.

10.5.15.2. Ingresar a la ventana del programa analítico GPES y abrir el *Method File* ya creado “AsTCu.350” (ver Tabla 10.1 para verificar las condiciones instrumentales).

10.5.15.3. Enjuagar la celda voltamétrica y los electrodos con agua desionizada y secar con papel absorbente.

10.5.15.4. Trasvasar el contenido del frasco del estándar S0 (Tabla 10.3) a la celda voltamétrica y comenzar el análisis cliqueando en *Start* en la ventana del programa GPES.

10.5.15.5. Terminado el ensayo, con la presentación del voltagrama en la pantalla de la computadora, registrar el resultado cliqueando en *File, Save data As...* En la ventana de los directorios clicar en “C:\” y en las carpetas, ya creadas, “arsénico” y “astotal” y, finalmente, en la carpeta con la fecha del análisis inicialmente creada (p. ej. “12feb08”).

10.5.15.6. Continuar según se indica en el ítem 10.5.13.1.3 hasta el 10.5.13.1.14.

Lectura de las muestras de As_{total} por el método de la curva de calibración

10.5.15.7. En un matraz volumétrico de 10 mL, pipetear el volumen adecuado de la muestra de agua a analizar (se podrá comenzar con un volumen de 5 mL de muestra).

10.5.15.8. Adicionar, en este orden, 1,0 mL de HCl concentrado, 80 μL de solución $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y 100 μL de solución 35 g L^{-1} de Cu(II), agitando siempre un poco entre la adición de cada reactivo. Ajustar el volumen con agua desionizada y agitar bien.

10.5.15.9. Seguir el procedimiento descrito desde el punto 10.5.13.3 hasta el 10.5.13.10 (ahora con muestra y no estándar).

10.5.15.10. Lectura de las muestras de As_{total} por el método de la adición sucesiva de estándar.

a) Si la concentración de la muestra es inferior a $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As_{total} , no adicionar solución estándar a una de las muestras; a la segunda muestra adicionarle 0,40 mL y a la tercera 0,80 mL de solución estándar $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V).

b) Si la concentración de la muestra es superior a $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As_{total} , no adicionar solución estándar a una de las muestras; a la segunda muestra adicionarle 1 mL y a la tercera 2 mL de solución estándar $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V).

10.5.15.11. Leer voltamétricamente las soluciones según el procedimiento descrito desde el punto 10.5.14.3 hasta el 10.5.14.8 (ahora con muestra y no estándar).

10.5.15.12. Calcular la concentración de la muestra, C , a partir de la ecuación $C = i/d$, siendo i la ordenada al origen y d la pendiente.

10.5.16. Análisis de datos

10.5.16.1. Concentración de As(III) o As_{total} en la muestra por el método de la recta de calibración

La concentración final por el método de la recta de calibración $I_p = i + dx C_p$ se calcula de acuerdo a la siguiente expresión:

$$|As|_{ppb} = (V/V_a) \times [(I_p - i)/d] \quad (10.9)$$

donde:

$|As|_{ppb}$: concentración final de arsénico presente en la muestra

V : volumen total de la solución muestra, en este caso 10 mL

V_a : volumen de la toma utilizada en la preparación de la solución muestra

I_p : intensidad de la señal analítica (en forma de pico)

i : ordenada al origen de la recta de calibración

d : pendiente de la recta de calibración

C_p : concentración de los estándares de As

10.5.16.2. Concentración de As(III) o As_{total} en la muestra por el método de la adición sucesiva de estándar. La concentración final, por el método de la adición estándar se calcula a partir de la ordenada al origen de la recta $I_p = i + dx C_p$ en el eje x para I_p del estándar igual a cero:

$$|As|_{ppb} = (V/V_a) \times [i/d] \quad (10.10)$$

10.5.16.3. Concentración de As(V) en la muestra. La concentración de As(V) se calcula por diferencia entre las concentraciones de As_{total} y As(III):

$$|As(V)|_{ppb} = |As_{total}|_{ppb} - |As(III)|_{ppb} \quad (10.11)$$

10.5.17. Registro

Se generan los siguientes registros:

10.5.17.1. Cuaderno del operador: en el cuaderno del operador se registra la identificación de las muestras, fecha de la recolección, fecha de inicio del análisis, alícuota tomada, volumen final al que se lleva, control de calidad para análisis y preparación de reactivos.

10.5.17.2. Cuaderno de mantenimiento de los equipos: este cuaderno se encuentra junto al respectivo equipo y en él se archivan los manuales del equipo, la ficha de archivos, las fichas de manutención externa e interna.

10.5.17.3. Cuaderno de registro de no conformidades: este cuaderno se encuentra en el gabinete del responsable y en él se archivan la fichas de no conformidades, con el nombre del responsable, la identificación del problema, causas del problema y acciones correctivas o preventivas del mismo.

10.5.17.4. Cuaderno de resultados analíticos: este cuaderno se encuentra en el gabinete del responsable y en él se archivan los resultados impresos del equipo y los resultados finales (que podrán ser calculados por el programa del equipo o por el analista).

10.5.17.5. Cuaderno de boletín de análisis: este cuaderno se encuentra en el gabinete del responsable y en él se archivan los boletines de análisis emitidos por los clientes.

10.5.18. Límite de detección y de cuantificación

Para una ecuación de regresión recta:

$$I_p(A) = i(A) + d(A/ppb) \times C_A \text{ (ppb)} \quad (10.12)$$

el y-límite de detección (y_{LD}) se calcula como el valor promedio (en un mínimo de 10 ensayos) de la ordenada al origen (i) más tres veces la desviación estándar (S_i) asociada a este promedio, y el y-límite de cuantificación (y_{LQ}) como el valor promedio (en un mínimo de 10 ensayos) de la ordenada al origen más diez veces la desviación estándar asociada a este promedio [28]:

$$y_{LD}(A) = i + 3 S_i \quad (10.13)$$

$$y_{LQ}(A) = i + 10 S_i \quad (10.14)$$

Como los valores calculados por las dos ecuaciones anteriores se obtienen en unidades eléctricas, amperios (A), es necesario convertirlos a unidades de concentración (ppb o $\mu\text{g L}^{-1}$), introduciendo esos valores en la ecuación de regresión para obtener los verdaderos valores de LD y LQ.

$$LD(\text{ppb}) = (y_{LD} - i)/d = 3 S_i/d \quad (10.15)$$

$$LQ(\text{ppb}) = (y_{LQ} - i)/d = 10 S_i/d \quad (10.16)$$

El valor “inferior a...” insertado en los boletines de análisis se determina a partir de la siguiente expresión:

$$QAMD = f \times LQ = f \times 10 \times S_i/d \quad (10.17)$$

donde:

I_p : intensidad de la señal de pico (unidades eléctricas, amperios, A)

C_A : concentración de la muestra

i : valor promedio de la ordenada en la origen para un número mínimo de 10 rectas

S_i : desviación estándar asociada a la ordenada en el origen promedio de las rectas

d : pendiente promedio de las rectas

f : factor de dilución, que es igual a (V/V_a) o $(V/V_a) \times (V/V_{pip})$ si se efectúa una segunda dilución

LD y LQ para As(III): LD es $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$ y el LQ es $0,44 \mu\text{g L}^{-1}$.

LD y LQ para As_{total}: LD es $0,30 \mu\text{g L}^{-1}$ y el LQ es $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

SECCIÓN B. CONTROL DE CALIDAD

10.5.19. Control de la exactitud

La exactitud se evalúa según la puntuación Z , calculada de acuerdo con el “Programa Internacional de Evaluación de la Aptitud Analítica de Laboratorios GEOPT” [29], mediante la fórmula:

$$Z_{\text{GEOPT}} = (X_f - X_{af}) / H_{af} = (X_f - X_{af}) / (k X_{af}^{0,8495}) \quad (10.18)$$

donde:

X_f : concentración del elemento obtenida por el laboratorio, en forma de fracción, $X_f = X/100$ para valores en %; $X_f = X/10^6$ para valores en mg L^{-1} ; $X_f = X/10^9$ para valores en $\mu\text{g L}^{-1}$; etc.

X_{af} : concentración atribuida al elemento por el programa GEOPT, en forma de fracción.

H_{af} : valor a apuntar del desvío estándar calculado como $H_{af} = kX_{af}^{0,8495}$ con el valor fraccionado de X_a (X_{af}) y $k = 0,02$.

El valor de Z_{GEOPT} debe estar entre $-2 < Z < 2$ para que se pueda considerar una puntuación satisfactoria, es decir, que no involucre una toma de acción sobre la metodología.

En caso de que el criterio Z_{GEOPT} no sea satisfecho, se usa el criterio Z_{IncX_a} :

$$-2 \leq Z_{IncX_a} = (X - X_a) / (IncX_a) \leq 2 \quad (10.19)$$

donde:

X : concentración del elemento obtenida por el laboratorio,

X_a : valor de referencia, VR, del elemento

$IncX_a$: incertidumbre asociada al VR

Si no se cumpliera esta regla tampoco, el procedimiento debe ser revisado y el análisis debe ser repetido.

10.5.19.1. **Soluciones de materiales de referencia certificados, MRC.** La exactitud del método puede ser evaluada a través del valor de Z , por análisis de un material de referencia certificado (MRC), obtenido comercialmente, de matriz lo más semejante posible a la de las muestras a analizar. Se manipula el MRC según las instrucciones y se analiza como se describe en la Sección de Procedimiento.

10.5.19.2. **Soluciones de referencia internas.** En caso de que no exista una solución de MRC en el laboratorio, se puede evaluar la exactitud del método a través de una solución de referencia interna, SRI, preparada en el laboratorio, como la que se describe en el punto 10.5.9.11. Se analiza la SRI como se describe en la Sección de Procedimiento.

10.5.19.3. Para control del método en el rango de las bajas concentraciones, pipetear 1 mL de la solución SRI y analizar como se describe en la Sección de Procedimiento. La diferencia con el valor de referencia no debe ser superior a 30%.

10.5.19.4. Para control del método en el rango de las concentraciones medias, pipetear 8 mL de la solución SRI y analizar como se describe en la Sección de Procedimiento. La diferencia con el valor de referencia no debe ser superior a 20%.

10.5.19.5. El agua natural empleada como matriz de la SR debe ser utilizada sistemáticamente a lo largo de, por lo menos, 1 año, para que se pueda determinar la reproducibilidad intermedia y exactitud de la metodología con fiabilidad estadística. Debe ser, también, siempre confirmada la existencia, o no, de As en la matriz de dicha agua.

10.5.20. Control de la precisión

10.5.20.1. La repetibilidad de los resultados se evalúa mediante ensayos en duplicado ejecutados en, por el menos, 20% de las muestras analizadas.

10.5.20.2. El porcentaje de la desviación promedio relativa, RPD, entre duplicados se calcula como:

$$RPD = 100 \times (C_A - C_D) / [(C_A + C_D) / 2] \quad (10.20)$$

siendo C_A la concentración de la muestra y C_D la concentración de la muestra duplicada.

10.5.20.3. Los criterios de aceptación de duplicados son:

- **RPD** \leq 20% para los valores inferiores a $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) o a $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de As_{total} , para la determinación, respectivamente, de As(III) o As_{total} .

- **RPD** \leq 10% para los valores superiores a $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) o a $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de As_{total} , para la determinación, respectivamente, de As(III) o As_{total} .

10.5.20.4. Si los criterios de aceptación no fueren satisfechos, se debe repetir el análisis de la muestra y del duplicado. Si el incumplimiento se mantiene, esto significa la probable existencia de interferencia de matriz. Se debe analizar la muestra por el método de la adición estándar.

10.5.21. Ensayos de recuperación

10.5.21.1. En por lo menos 20% de las muestras analizadas, ejecutar ensayos de recuperación para verificación de la existencia de interferencias de matriz. El porcentaje de recuperación, %R, se calcula como:

$$\%R = 100 \times (C_{AR} - C_A)/C_R \quad (10.21)$$

siendo C_A la concentración de la muestra, C_R la concentración del estándar adicionado, y C_{AR} la concentración de la muestra con estándar adicionado.

10.5.21.2. Preparar dos soluciones de muestra por duplicado y a una de ellas adicionar:

A) para la determinación de As(III):

a) 0,20 mL de solución estándar $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) (adición de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III)) si la concentración de As(III) en la muestra es inferior a $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$; la %R deberá situarse entre 70 y 130%.

b) 1 mL de solución estándar de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(III) (adición de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III)) si la concentración de As(III) en la muestra es superior a $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$; la %R deberá si situar entre los 80% y 120%.

B) para la determinación de As_{total} :

a) 0,50 mL de solución estándar $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) (adición de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ As_{total}) si la concentración de As_{total} en la muestra es inferior a $5 \mu\text{g L}^{-1}$; la %R deberá situarse entre 70 y 130%.

b) 1 mL de solución estándar $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As(V) (adición de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ As_{total}) si la concentración de As_{total} en la muestra es superior a $5 \mu\text{g L}^{-1}$; la %R deberá situarse entre 80 y 120%.

10.5.22. Control de blancos

10.5.22.1. En campo, durante la recolección de aguas, se debe preparar un blanco, BC, siguiendo exactamente el mismo procedimiento de la recolección de las muestras.

10.5.22.2. En el laboratorio, al momento del ensayo, se debe preparar un blanco, BL, siguiendo exactamente el mismo procedimiento de preparación de las muestras.

10.5.22.3. El valor de los BLANCOS no debe ser superior al límite de detección del método, LD; en caso contrario, debe ser restado del valor de las muestras.

10.5.22.4. Cuando el criterio de aceptación del BLANCO no fuera satisfecho, se debe determinar cuál es la fuente de la contaminación para que se pueda corregir la situación: si es por contaminación de material y/o de alguno de los reactivos utilizados en la preparación de la muestra.

10.5.23. Estándares de verificación

10.5.23.1. La curva de calibración se verifica con dos estándares de control, CTRL1 y CTRL2, preparados en el laboratorio a partir de soluciones *stock* diferentes de las utilizadas en la preparación de la curva de calibración. El resultado no debe presentar una diferencia con el valor de referencia superior a 20%.

A) Para As(III), CTRL1 es 1 ng mL⁻¹ y CTRL2 es 5 ng mL⁻¹.

B) Para As(T), CTRL1 es 2.5 ng mL⁻¹ y CTRL2 es 10 ng mL⁻¹.

10.5.23.2. Si se cumplen los criterios de aceptación, se considera que la curva de calibración no sufrió alteración significativa a lo largo del análisis; en caso contrario, se debe preparar una nueva curva de calibración.

10.5.24. Incertidumbre del método [30, 31]

10.5.24.1. Incertidumbre relativa de la precisión ($u_{relPrec}$)

$$u_{relPrec} = \frac{R_{mPrec}}{1,128} \quad (10.22)$$

La incertidumbre relativa de la precisión, $u_{relPrec}$, se calcula a través de los n resultados ($n > 10$) de los controles, CTRL, y/ o de los duplicados (x_1 y x_2). El valor de R_{mPrec} es lo valor medio de las amplitudes relativas entre los valores de los duplicados y/ o entre los valores de CTRL y es calculado como:

$$R_{mPrec} = \frac{\sum \frac{|x_1 - x_2|}{x_1 + x_2}}{n} \quad (10.23)$$

10.5.24.2. Incertidumbre relativa de la exactitud ($u_{relExact}$)

$$u_{relExact} = u(R_{mExact}) = R_{mExact} \times \sqrt{\left(\frac{s_{obs}^2}{n \times C_{obs}^2}\right) + \left(\frac{u(C_{MRC})/2}{C_{MRC}}\right)^2} \quad (10.24)$$

La incertidumbre relativa de la precisión se evalúa a través de los n resultados ($n > 10$) de los materiales de referencia certificados (MRC) y/o la solución de referencia interna (SRI), con $R_{mExact} = C_{obs}/C_{MRC}$.

C_{MRC} : concentración de referencia del MRC (procedente del certificado de análisis)

$u(C_{MRC})$: incertidumbre en la concentración del MRC (procedente del certificado de análisis)

C_{obs} : concentración media de los n resultados experimentales obtenidos para el MRC.

s_{obs} : desviación promedio de los n resultados experimentales obtenidos para el MRC

$R_{mExact} = C_{obs}/C_{MRC}$ (es el cociente entre el valor medio observado y el valor de referencia).

10.5.24.3. Incertidumbre combinada relativa (u_{rel}^C)

$$u_{rel}^C = \sqrt{u_{relPrec}^2 + u_{relExact}^2} \quad (10.25)$$

La incertidumbre combinada relativa del método, u_{rel}^C , se calcula como la suma de la incertidumbre relativa de la precisión con la incertidumbre relativa de la exactitud.

10.5.24.4. Incertidumbre combinada expandida relativa (U_{rel}^{exp})

$$U_{rel}^{exp} = k \times u_{rel}^C = 2 \times u_{rel}^C \quad (10.26)$$

La incertidumbre combinada expandida relativa del método, U_{rel}^{exp} , para (n-1) grados de libertad con un intervalo de confianza de 95% es igual a dos veces la incertidumbre combinada relativa.

10.5.25. Reporte de resultados

Los resultados son reportados como:

$$C \pm U_{rel}^{exp} \quad (10.27)$$

Si aún no se conoce la incertidumbre del método:

- Para valores inferiores a 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, los resultados se reportan con dos decimales.
- Para valores entre 1 y 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, los resultados se reportan con un decimal.
- Para valores superiores a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, los resultados se reportan a la unidad.

REFERENCIAS

1. Harris, D.C., *Voltammetry In Quantitative Chemical Analysis*, 7th ed. Chap. 19/ Voltammetry. W. H. Freeman: New York, EE. UU. 2007.
2. Bard, A.J., Faulkner L.R., *Controlled Potential Microelectrode Techniques – Potential Step Methods*. In *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*; John Willey & Sons, Inc.: New York, EE. UU. 1980.
3. Florence, T.M., *Electrochemical Techniques for Trace Element Speciation in Waters*. In *Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems*; G. E. Batley, Ed.; CRC Press, Florida, EE. UU: 1986.
4. Pretty, J. R., Blubaugh, E. ., Caruso, J.A., *Anal. Chem.* 65 (1993) 3396.
5. Ito, A., Takachi, T., Kitada, K., Aizawa, J., Umita, T., *Appl. Organometal. Chem.* 15 (2001), 266.
6. United States Environmental Protection Agency. *Arsenic Occurrence in Public drinking Water Supplies: Document N° EPA-815-R-00-023*, December 2000, USEPA Office of Water (4607): Whashington, D.C.; 2000.
7. Barros, A.A., *Portug. Electr. Acta* 10 (1992) 135.
8. Wang J., 2 Principles. In *Stripping Analysis - Principles, Instrumentation and Applications*; VCH Publishers: U.S.A., 1985.
9. U.S.E.P.A. *Analytical Methods Support Document For Arsenic in Drinking Water; EPA 815-R-00-010 December 1999; U.S.E.P.A Office of Water; Washington D.C., 1999.*
10. Ferreira, A., Barros, A..A., *Anal. Chim. Acta* 491 (2002) 151.
11. Sadana, R.S., *Anal. Chem.* 55 (1983) 304.
12. Kotoucek, M., Vasicova, J., Ruzicka, J., *Mikrochim. Acta* 111 (1993) 55.
13. Li H., Smart R.B., *Anal. Chim. Acta*, 325 (1996) 25.
14. Jarvis, I., Jarvis, K. E., *Chem. Geol.* 95 (1992) 1.
15. Eaton, A.D. *Material and Methods*. In *Analytical Chemistry of Arsenic in Drinking Water*; AWWA Research Foundation and American Waters Works Association: U.S.A., 1998.
16. Paukert, T., Sirotek, Z., *Chem. Geol.* 107 (1993) 133.
17. Ficklin, W.H., *Talanta*, 30 (1983) 371.
18. Yokoyama, T., Takahashi, Y., Tarutani ,T., *Chem. Geol.* 103 (1993) 103.
19. Cavicchioli, A., La-Scalea, M.A., Gutz, I.G.R., *Electroanalysis* 16 (2004) 697.
20. Hung, D.Q. Nekrassova, O., Compton R.G., *Talanta* 64 (2004) 269.
21. Ali, I., Jain C.K., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 84 (2004) 947.
22. McCleskey, R.B., Kirk Nordstrom, D., Maest, A.S., *Applied Geochem.* 19 (2004) 995.
23. Oliveira, V., Sarmiento, A.M., Gómez-Ariza, J.L., Nieto, J.M., Sánchez-Rodas, D., *Talanta* 69 (2006) 1182.
24. Stand VA663 Instructions for use 8.663.1003. Metrohm. Suiza, Herisau 1995.
25. AUTOLAB Electrochemical Instruments; Eco Chemie BV. Holanda; 1997
26. MetroData Software Manual 8.797.8033. Metrohm. Suiza, Herisau, 2007.

27. 797VA Computrace Manual 8.797.8001EN. Metrohm. Suiza, Herisau, 2007.
28. J. C. Miller, J. N. Miller, "Errors in instrumental analysis; regression and correlation", in: *Statistics for Analytical Chemistry*, 2nd ed.; Ellis Horwood Ltd., Chichester, Reino Unido, 1988.
29. Protocol for the Operation of Geo PTM Proficiency Testing Scheme. Revision: January 2002. International Association of Geoanalysts, Reino Unido, 2001.
30. Magnusson, B., Naykki, T., Hovind, H., Krysell, M.. NORDTEST Report TR537 2004-02. Handbook for calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories, 2nd ed.; NORDTEST Tekniikantie; Finlandia, 2004.
31. EURACHEM/CITAC Guide QUAM:2000.P1. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd ed.; Ed. S. L. R. Ellison (LGC, Reino Unido), M. Rosslein (EMPA, Suiza), A. Williams (Reino Unido).