



Universidad de Costa Rica
Facultad de Ciencias
Escuela de Química

Determinación de As(III) y As(V) en aguas de consumo humano mediante las técnicas de cromatografía de intercambio aniónico y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo

Trabajo Final de Graduación sometido a la consideración de la Comisión de Trabajos
Finales de Graduación para optar por el grado de Licenciatura en Química

Betzabel Arias Barrantes

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio
San Pedro de Montes de Oca
San José, Costa Rica
Julio de 2016



Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados
Centro de Documentación e Información
UEN Investigación y Desarrollo

**BOLETA DE AUTORIZACIÓN DEL AUTOR PARA PUBLICAR
INFORMACIÓN**

Yo, Patzabel Arias Barantes

No. Cédula 1-1241-0571

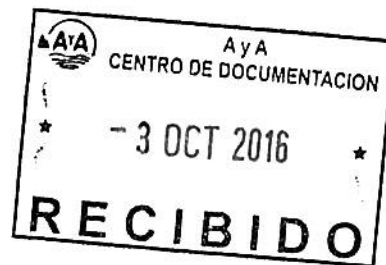
Dependencia Laboratorio Nacional de Aguas

Autorizo al Centro de Documentación e Información del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados para incluir y publicar en el sitio Web y la intranet del AyA la siguiente información:

Título: Determinación de As(III) y As(V) en aguas de consumo humano mediante las técnicas de cromatografía de intercambio aniónico y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.

E-mail: bzarias@aya.go.cr No. Teléfono: 8891-3071

Firma: 



Este trabajo final de graduación fue aceptado por la Comisión de Trabajos Finales de Graduación de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar por el grado de Licenciatura en Química.

Dra. Ana Lorena Alvarado Gámez
Directora de tesis

Dra. Miriam Barquero Quirós.
Asesora

Licda. Azucena Urbina Campos
Asesora

Dr. Leslie Pineda Cedeño
Miembro del Tribunal

Dr. Cristian Campos Fernández.
Director Escuela de Química
Presidente del Tribunal.

Betzabel Arias Barrantes
Postulante

Agradecimientos

Este trabajo ha sido el fruto de mucho trabajo y esfuerzo, sin embargo, no hubiera sido posible sin la participación de muchas personas, a quienes deseo reconocer sus aportes, tiempo y colaboración.

Inicio con mi comité asesor conformado por la Dra. Ana Lorena Alvarado, Dra. Miriam Barquero y la Licda. Azucena Urbina, a ellas un fraterno agradecimiento por sus enriquecedoras contribuciones, su dedicación y por transmitirme sus amplios conocimientos y experiencia. Gracias a las tres por permitirme trabajar bajo la guía de grandes profesionales y por la confianza depositada en mi persona al aceptar dirigir este trabajo.

Al Dr. Darner Mora, por darme la oportunidad de ejecutar esta investigación en el Laboratorio Nacional de Aguas de AyA, por su motivación, comentarios y valiosas sugerencias.

A los señores: Gustavo Brenes, Oscar Fonseca y Rafael Orozco, quienes recorrieron conmigo muchos kilómetros de viaje y largas jornadas de trabajo en el campo. Infinitas gracias por su colaboración desinteresada.

Al Lic. Luis Zuñiga, Ing. Rodolfo Araya y al Lic. Marco Sequeira, por todos sus aportes, la retroalimentación técnica y científica y el gran interés que asumieron por este trabajo.

A mis compañeros del Laboratorio Nacional de Aguas, especialmente a la sección de química de aguas residuales y a la sección de lavado y esterilización por todas las facilidades y la anuencia en colaborar con mi persona. Por supuesto a mis queridos compañeros de la sección de química de agua potable por el cariño, las palabras de aliento y el acompañamiento en todo este tiempo.

A los buenos amigos que motivan y a todas las personas que han dejado su huella, sus conocimientos y simpatía.

Dedicatoria

A Dios, por permitirme encontrar en el camino a personas especiales y compartir con ellas los momentos importantes.

A mis padres y hermanos, por su invaluable sacrificio y apoyo, por educarme y por alentar constantemente mi desarrollo profesional.

A la memoria de mi abuela María Luísa Briceño, quien me cuida y guía desde el cielo... por demostrarme que la perseverancia y el esfuerzo son la vía para conquistar los objetivos.

“Me enseñaron que el camino al progreso no es fácil ni rápido”

Marie Curie

Índice General de Contenidos

	Página
Portada	i
Tribunal examinador	ii
Agradecimientos	iii
Dedicatoria	iv
Índice general de cuadros.....	viii
Índice general de ilustraciones	xi
Lista de acrónimos	xiii
Resumen.....	xiv
Justificación	1
1. Antecedentes	3
1.1. Antecedentes históricos del arsénico.....	3
1.2. Generalidades químicas del arsénico	3
1.3. El arsénico en la naturaleza.....	5
1.4. Contaminación de fuentes de agua con arsénico.....	6
1.5. Situación actual del arsénico presente en aguas a nivel mundial	6
1.6. La legislación respecto a especies arsenicales y de otros elementos	9
1.7. Formas químicas del arsénico en el agua.....	9
1.8. Cuantificación de arsenito y arseniato a nivel mundial.....	13
1.9. Toxicidad del arsénico	15
1.10. La toxicidad del arsénico depende del estado de oxidación.....	15
1.10.1. Toxicidad del arsénico trivalente	16
1.10.2. Toxicidad del arsénico pentavalente	16
1.11. Arsenito y arseniato en la biotransformación del arsénico.....	17
1.12. Situación del arsénico en Costa Rica	18
1.12.1. Origen del arsénico en Costa Rica	19
1.12.2. Plantas de remoción de arsénico operadas por AyA	20
1.13. Metodologías para la determinación de estados de oxidación del arsénico	22
1.14. Principios del intercambio iónico.....	24
1.14.1. Cromatografía de intercambio aniónico en la separación de arsenito y arseniato	27
1.15. Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo	30
2. Objetivos	37

2.1. Objetivo principal	37
2.2. Objetivos secundarios	37
3. Sección experimental y muestreo.....	38
3.1. Reactivos.....	38
3.2. Instrumentación y equipo.....	38
3.3. Etapas de la investigación	40
3.3.1. Optimización de EM-PAI.....	40
3.3.2. Optimización de las columnas de intercambio aniónico	42
3.3.3. Validación de metodología CIA/EM-PAI.....	45
3.3.4. Muestreo y separación de las formas arsenicales en el campo.....	46
3.3.5. Cuantificación en el laboratorio mediante EM-PAI.....	50
4. Resultados y discusión	51
4.1. Resultados de la optimización de EM-PAI	51
4.2. Resultados de la optimización de las columnas de intercambio aniónico.....	51
4.3. Resultados del muestreo en los pozos de las plantas de remoción de arsénico.....	59
4.3.1. Resultados de la concentración de arsénico total en los pozos	59
4.3.2. Resultados de arsénico soluble y particulado en los pozos	64
4.3.3. Resultados de la concentración de As(III) y As(V) en los pozos.....	73
4.4. Medición de pH.....	81
4.5. Cuantificación de manganeso y evaluación de su recuperación	84
4.6. Cuantificación de hierro y evaluación de su recuperación.....	87
4.7. Muestreo en planta potabilizadora Las Catalinas, Tejar de El Guarco	89
4.8. Información de los pozos de las plantas de remoción de arsénico	92
4.9. Determinación de oxígeno disuelto	94
4.10. Resultados de regeneración de la resina de intercambio aniónico	97
5. Conclusiones y recomendaciones	98
6. Bibliografía	101
7. Anexos	108
Anexo 7.1. Cadena de custodia empleada para el muestreo	108
Anexo 7.2. Muestra de cálculo de los límites de confianza de la pendiente y el intercepto	109
Anexo 7.3. Muestra de cálculo de incertidumbre.....	110
Anexo 7.4. Valoración estadística de la curva de calibración de arsénico.....	114

Índice general de cuadros

	Página
Cuadro I. Valores máximos admisibles de arsénico en aguas de consumo humano en distintos países, regiones y organizaciones	8
Cuadro II. Legislación respecto a compuestos de algunos elementos regulados mundialmente	9
Cuadro III. Reacciones de disociación y valores de pKa para el arsenito según su diagrama de solubilidad.....	12
Cuadro IV. Reacciones de disociación y valores de pKa para el arseniato según su diagrama de solubilidad.....	12
Cuadro V. Prevalencia de arsenito y arseniato a nivel mundial (Lillo, 2013).	13
Cuadro VI. Comunidades que incluía el decreto de emergencia sanitaria promulgado por Ministerio de Salud y la Presidencia Ejecutiva en marzo del 2012 debido a la presencia de concentraciones de arsénico en aguas superiores al VMA.....	19
Cuadro VII. Localización de las plantas de remoción de arsénico ubicadas en la zona de Guanacaste y el Norte de Alajuela y cantidad de población beneficiada	20
Cuadro VIII. Especificaciones de la resina DOWEX 1-X8 según la casa fabricante Dow Chemical Company.	28
Cuadro IX. Ventajas y desventajas de la cromatografía de intercambio aniónico.....	30
Cuadro X. Ventajas y desventajas de la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.....	36
Cuadro XI. Parámetros de comprobación inicial diarios verificados en el “StartUp”	41
Cuadro XII. Diez mezclas de As(V) y As(III) a distintas concentraciones para evaluar la recuperación del método.	45
Cuadro XIII. Descripción del contenido de las botellas de recolección de muestras de aguas para la separación y cuantificación de arsénico soluble, arsénico particulado, As(III) y As(V).	50
Cuadro XIV. Condiciones experimentales de lectura de las muestras y patrones por medio de EM-PAI en modo de análisis cuantitativo.....	51
Cuadro XV. Resultados de las recuperaciones de arsénico total, arsénico soluble, As(III) y As(V) efectuadas con agua sintética en el laboratorio.	53
Cuadro XVI. Resumen de los datos de promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de las recuperaciones de las distintas mezclas de As(III) y As(V) para la optimización de la columna de intercambio aniónico.....	58

Cuadro XVII. Concentración de arsénico total en los pozos de las plantas de remoción de arsénico de setiembre de 2014 a diciembre de 2014	60
Cuadro XVIII. Resultados de la concentración de arsénico total promedio para los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico de febrero del 892015 a mayo de 2015 (época seca).	61
Cuadro XIX. Resultados de la concentración de arsénico total para los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico de agosto del 2015 a noviembre de 2015.....	62
Cuadro XX. Resultados de la concentración de arsénico soluble empleando filtro de 0,45 μm en los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico ubicadas en Bagaces, Cañas y Los Chiles para los muestreos correspondientes a la época seca (febrero a mayo del 2015).....	65
Cuadro XXI. Resultados de la concentración de arsénico particulado empleando filtro de 0,45 μm en los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico ubicadas en Bagaces, Cañas y Los Chiles para los muestreos correspondientes a la época seca (febrero a mayo de 2015).....	66
Cuadro XXII. Resultados de la concentración de arsénico soluble empleando filtro de 0,45 μm en los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico ubicadas en Bagaces, Cañas y Los Chiles para los muestreos correspondientes a la época lluviosa (agosto a noviembre de 2015).....	67
Cuadro XXIII. Resultados de la concentración de arsénico particulado empleando filtro de 0,45 μm en los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico ubicadas en Bagaces, Cañas y Los Chiles para el muestreo correspondiente a la época lluviosa (agosto a noviembre de 2015).....	68
Cuadro XXIV. Porcentaje de arsénico total presente como arsénico particulado en los pozos de las plantas de remoción de arsénico.	70
Cuadro XXV. Porcentaje de arsénico total presente como arsénico soluble en los pozos de las plantas de remoción de arsénico.	70
Cuadro XXVI. Cálculo de los límites de confianza de la pendiente e intercepto del gráfico de arsénico soluble versus arsénico total.	73
Cuadro XXVII. Resultados de la concentración de As(III) en los pozos de las plantas de remoción de arsénico para los muestreos correspondientes a la época seca (febrero a mayo del 2015).	74
Cuadro XXVIII. Resultados de la concentración de As(V) cuantificado para los pozos de las plantas de remoción de arsénico para los muestreos correspondientes a la época seca (febrero a mayo del 2015).	75
Cuadro XXIX. Resultados de la concentración de As(III) cuantificado para los pozos de las plantas de remoción de arsénico para la época lluviosa (agosto a noviembre del 2015).	76
Cuadro XXX. Resultados de la concentración de As(V) cuantificado en los pozos de las plantas de remoción de arsénico para la época lluviosa (agosto a noviembre del 2015).	77
Cuadro XXXI. Porcentaje de arsénico soluble presente como As(III) en el agua de los pozos de las plantas de remoción de arsénico.	79

Cuadro XXXII. Porcentaje de arsénico soluble presente como As(V) en el agua de los pozos de las plantas de remoción de arsénico.	79
Cuadro XXXIII. Valores de pH del agua de los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico	81
Cuadro XXXIV. Concentración de manganeso total de los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico.	84
Cuadro XXXV. Recuperación del manganeso después de filtración y tratamiento en la columna de intercambio aniónico para la planta de remoción de Santa Cecilia de El Amparo de Los Chiles. ...	85
Cuadro XXXVI. Recuperación del manganeso después de filtración y tratamiento en la columna de intercambio aniónico para el pozo de la planta de remoción de Cristo Rey de Los Chiles.	86
Cuadro XXXVII. Concentración de hierro total en los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico	87
Cuadro XXXVIII. Recuperación del hierro después de filtración y tratamiento en la columna de intercambio aniónico para el pozo de la planta de remoción de Santa Cecilia de El Amparo de Los Chiles.	88
Cuadro XXXIX. Recuperación del hierro después de filtración y tratamiento en la columna de intercambio aniónico para el pozo de la planta de remoción de Cristo Rey de Los Chiles.	89
Cuadro XL. Concentraciones de los distintos tipos de arsénico, hierro y manganeso en el agua cruda de la Planta Potabilizadora Las Catalinas.	90
Cuadro XLI. Recuperaciones de hierro y manganeso después del proceso de filtración y después de la separación en la cromatografía de intercambio aniónico en el muestreo del agua cruda de la Planta Potabilizadora Las Catalinas.	91
Cuadro XLII. Perfil de perforación para los pozos de las plantas de remoción de arsénico.	92
Cuadro XLIII. Monitoreo del caudal de bombeo en los pozos de las plantas de remoción de arsénico.	93
Cuadro XLIV. Concentración de oxígeno disuelto y temperatura en el agua de los pozos de las plantas de remoción de arsénico para la época seca.	94
Cuadro XLV. Concentración de oxígeno disuelto y temperatura en agua de los pozos de las plantas de remoción de arsénico para la época lluviosa.	95
Cuadro XLVI. Concentración de sulfatos en el agua de los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico.	96
Cuadro XLVII. Concentración de nitratos en el agua de los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico.	96

Índice general de ilustraciones

	Página
Figura 1. Modelo del ⁷⁵ As que representa el número de protones (P) y número de neutrones (N) dentro del núcleo y las cuatro capas de energía en las que se distribuyen los electrones.	4
Figura 2. Estructuras del ácido arsénico (arseniato) y ácido arsenioso (arsenito).	4
Figura 3. Minerales de arsénico presentes en la naturaleza: A) arsenolita (As ₂ O ₃), B) arsenopirita (FeAsS), C) rejalgar (AsS), D) oropimente (As ₂ S ₃).....	5
Figura 4. Países, estados o áreas en donde las concentraciones de arsénico en aguas superan los 10 µg/L y 50 µg/L.....	8
Figura 5. Algunas estructuras arsenicales: a) ácido arsénico, b) ácido metilarsénico, c) ácido dimetilarsénico, d) óxido de trimetilarsina, e) ácido arsenioso, f) ácido metilarsenioso, g) ácido dimetilarsenioso, h) ion tetrametilarsínico , i) arsenobetaína, j) arsenocolina.	10
Figura 6. Diagrama de solubilidad para el As(III) según el pH del agua.....	11
Figura 7. Diagrama de solubilidad para el As(V) según el pH del agua.....	12
Figura 8. Posible mecanismo propuesto para explicar la metilación del arsénico en el organismo..	17
Figura 9. Localización aproximada de las seis plantas de remoción de arsénico en las provincias de Guanacaste y Alajuela.....	21
Figura 10. a) Planta de remoción de arsénico en Bebedero de Cañas, b) Filtro presurizado en Bebedero, c) Filtro presurizado en Falconiana de Bagaces, d) Cartel informativo en planta de remoción de Cristo Rey de Los Chiles.....	22
Figura 11. Polimerización de la resina a base de estireno y DVB.	28
Figura 12. Resina Dowex 1-X8 de 50 a 100 mallas.....	29
Figura 13. Antorcha para EM-PAI.....	32
Figura 14. Plasma de acoplamiento inductivo.	32
Figura 15. Proceso de generación de iones en el plasma.	33
Figura 16. Cono de muestra de níquel y punta de platino.....	33
Figura 17. Lentes iónicos de espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo.....	34
Figura 18. Sistema de colisión octapolar para la eliminación de interferencias en espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo Agilent Technologies serie 7700.....	34
Figura 19. Cuadrupolo hiperbólico	35

Figura 20. Multiplicador de electrones de EM-PAI.....	36
Figura 21. Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo Agilent serie 7700 ubicado en la sección de química de agua potable del LNA.....	39
Figura 22. Columna de CIA empleada para la separación del arsenito y el arseniato.	43
Figura 23. Botellas de LDPE empleadas para la preparación y almacenamiento de las disoluciones de As(III) (color ámbar) y As(V) (color blanco).....	44
Figura 24. Procedimiento secuencial de toma de las distintas muestras arsenicales en el campo. ...	49
Figura 25. Concentración de arsénico total en las seis plantas de remoción de arsénico de setiembre del 2014 a noviembre del 2015.	63
Figura 26. Concentraciones promedio de arsénico total, arsénico soluble y arsénico particulado a partir de las muestras de agua Ay B recolectadas.	72
Figura 27. Relación entre la concentración de arsénico sin filtrar y la concentración de arsénico filtrado en los pozos de los acueductos.	73
Figura 28. Concentraciones de As soluble, As(III) y As(V) en los muestreos en los pozos de las plantas de remoción de arsénico.	80
Figura 29. Relación de la concentración promedio de As(III) versus el pH de los pozos de Quintas Don Miguel, Santa Cecilia de El Amparo y Cristo Rey.....	82
Figura 30. Relación de la concentración promedio de As(V) versus el pH de los pozos de los acueductos en el periodo del muestreo.....	83
Figura 31. Diagrama de causa-efecto de la concentración de arsénico total.....	110
Figura 32. Ejemplo de la curva de calibración para la cuantificación de arsénico total	114

Lista de acrónimos

AyA	Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados
ADA	Ácido dimetilarsénico
AMA	Ácido metilarsénico
CIA	Cromatografía de intercambio aniónico.
cps	Cuentas por segundo (unidades de intensidad)
C.V	Coefficiente de variación
DVB	Divinilbenceno
EM	Espectrómetro de masas
EM-PAI	Espectrometría de masas con fuente plasma de acoplamiento inductivo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
LDPE	Polietileno de baja densidad
LNA	Laboratorio Nacional de Aguas
MR	Material de referencia
OD	Oxígeno disuelto
OMS	Organización Mundial de la Salud
ORS³	Sistema de colisión octapolar
PE	Polietileno
P.I.	Patrón interno
P/A	Pulso / Analógico
ppm	partes por millón
RF	Radiofrecuencia
u	Unidades de masa atómica
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VMA	Valor máximo admisible

Arias Barrantes, Betzabel

Determinación de As(III) y As(V) en aguas de consumo humano mediante las técnicas de cromatografía de intercambio aniónico y espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.

Tesis de Licenciatura
Arias - Barrantes, B., 2016
132 h., 32 il.: 73 ref.

Resumen

Se realizó la separación y cuantificación del arsénico soluble, particulado, As(III) y As(V) presente en el agua de los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico operadas por AyA en Guanacaste y Alajuela: Bebedero de Cañas, Montenegro y Agua Caliente, Falconiana y Quintas Don Miguel en el cantón de Bagaces, Santa Cecilia de El Amparo y Cristo Rey en Los Chiles.

Antes de la etapa de muestreo, se optimizó la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (EM-PAI) así como la optimización de las columnas cromatográficas de intercambio aniónico, efectuando una simulación en el laboratorio del procedimiento a seguir en el campo, con el fin de evaluar la recuperación de mezclas de disoluciones a diferentes concentraciones de As(III) y As(V).

Se validó la metodología y se obtuvieron los siguientes parámetros de mérito en el análisis de arsénico total mediante EM-PAI: Límite de detección de 0,1 µg/L, límite de cuantificación de 0,2 µg/L, linealidad $\leq 0,9998$; repetibilidad o precisión en la lectura de un patrón de arsénico total de 12,5 µg/L: promedio de 12,6 µg/L con una desviación estándar de 0,2 µg/L y un coeficiente de variación (C.V.) de 0,2 %, repetibilidad intermedia o reproducibilidad en la lectura de un patrón de 12,5 µg/L de arsénico total: promedio de 12,6 µg/L con una desviación estándar de 0,4 µg/L y un C.V. de 0,3 %. Recuperación promedio de arsénico total ≤ 99 %, recuperación promedio de arsénico soluble ≤ 99 %, recuperación promedio de arsenito ≤ 97 %, recuperación promedio de arseniato ≤ 97 %.

Debido a la falta de métodos adecuados para la preservación de As(III) y As(V), la filtración de arsénico soluble y la separación de estos estados de oxidación se realizó en el campo y posteriormente se cuantificó mediante EM-PAI. Primero se tomó una muestra de agua del pozo para la cuantificación de la concentración de arsénico total (muestra A). Se tomó otra muestra de agua y se filtró a través de un filtro de 0,45 µm (muestra B) con el propósito de separar el arsénico

soluble del arsénico particulado, ya que el As(III) y el As(V) se encuentra en la fracción soluble mientras que el arsénico particulado quedó retenido en el filtro, por diferencia de concentraciones de las muestras A y B se obtuvo la concentración de arsénico particulado.

La muestra de arsénico soluble se pasó por una columna cromatográfica de intercambio aniónico, la cual contiene resina Dowex 1-X8 de 50 a 100 mallas en forma de acetato previamente preparada en el laboratorio. El grupo acetato de la resina es intercambiado por los oxianiones de arseniato, de esta manera, todo el arsénico en estado de oxidación cinco quedó retenido en la columna y el arsénico que eluyó de la columna es el arsenito o As(III) (muestra C). Nuevamente, por diferencia de concentraciones de las muestras B y C se obtuvo la concentración de As(V).

Como resultado del estudio de los seis pozos, se determinó que en todos ellos prevalece el arsénico soluble sobre el particulado. Por otra parte, en todos los pozos guanacastecos y en Cristo Rey de Los Chiles prevalece de forma mayoritaria el As(V) sobre el As(III), siendo el As(III) no detectable, detectable o cuantificándose en concentraciones ligeramente superiores al límite de cuantificación. En el caso del pozo de Santa Cecilia de El Amparo, hay una mezcla de As(III) y As(V) en razones de concentraciones muy similares y prevaleciendo uno sobre otro dependiendo del mes de muestreo.

Estos resultados son consistentes con la determinación del oxígeno disuelto (método de Winkler), ya que el pozo con menor concentración de OD fue Santa Cecilia con 1,5 mg/L, mientras que el agua de los restantes pozos presentaron OD superiores a esta concentración.

Palabras clave: aguas de consumo, arsénico, arsenito, arseniato, arsénico soluble, arsénico particulado, espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, estados de oxidación, intercambio aniónico.

Directora de tesis: Dra. Ana Lorena Alvarado Gámez

Unidad Académica: Escuela de Química, Universidad de Costa Rica

Justificación

Desde el año 2012 el Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados ha estado maximizando esfuerzos por solventar de manera rápida y eficaz la problemática que presentan los habitantes de algunas zonas de Cañas, Bagaces y Los Chiles debido a la presencia de arsénico en fuentes de agua que superan los 10 µg/L, siendo este el valor máximo admisible (VMA) según el Reglamento para la Calidad del Agua Potable de Costa Rica (Decreto N° 38924-S) y la OMS (Ministerio de Salud, 2015; OMS, 2008).

Según estudios efectuados, el arsénico presente en el agua de estos sectores tiene origen natural y se atribuye propiamente a la geología de los suelos y a la actividad volcánica en la zona. En el año 2014, el AyA instaló e inició la operación de seis plantas de remoción de arsénico ubicadas en Bebedero de Cañas, Falconiana, Montenegro y Agua Caliente (mezcla de dos pozos) y Quintas Don Miguel – El Recreo en el cantón de Bagaces y en Santa Cecilia de El Amparo y Cristo Rey de Los Chiles, con el fin de reducir la concentración de arsénico en el agua para consumo humano y cumpla con el VMA.

En nuestro país no se realizan las determinaciones de estados de oxidación del arsénico o de otro elemento o metal, analizándose únicamente la concentración total del elemento. Los dos estados de oxidación del arsénico mayoritarios en la naturaleza son el arsenito o As(III) y el arseniato o As(V). Estas dos especies se encuentran en la fracción soluble del arsénico en el agua, por lo que la filtración de las muestras con un filtro de membrana de 0,45 µm permite separar el arsénico particulado del arsénico disuelto en el agua.

La cuantificación de las concentraciones de arsenito y arseniato presentes en el agua es fundamental para la interpretación de la toxicidad, movilidad y la transformación geoquímica del arsénico en el ambiente ya que la toxicidad del arsenito es mayor que la del arseniato, pues el arsénico trivalente se bioacumula de manera distinta al arsénico pentavalente. Desde el punto de vista de remediación, conocer las concentraciones de arsenito y arseniato aporta valiosa información sobre tecnología de remoción más apropiada, pues es más difícil la remoción de As(III) que de As(V).

El Laboratorio Nacional de Aguas de AyA consideró trascendental el desarrollo e implementación de este tipo de determinaciones por primera vez en Costa Rica, con el objetivo de complementar los diversos estudios e investigaciones en relación a la presencia de arsénico en fuentes de agua y como parte de las estrategias de mitigación del arsénico efectuadas por AyA en las zonas de afectación.

El desarrollo y validación de la metodología de separación y cuantificación de arsenito y arseniato fue efectuada en la sección de química de agua potable del LNA, el cual cuenta con un espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (EM-PAI), equipo de última tecnología para la determinación de metales pesados en agua en el nivel de las ultra trazas, requisito indispensable para el estudio propuesto.

1. Antecedentes

1.1. Antecedentes históricos del arsénico

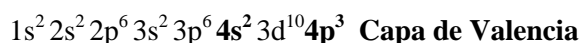
Los compuestos arsenicales tienen una larga historia como agentes medicinales y venenos. Su uso medicinal fue descrito desde el año 400 A.C. por Hipócrates, quien recomendó la aplicación de una pasta de rejalgam (AsS) para tratar úlceras cutáneas (Wang y Wai, 2004). Durante la Edad Media, las propiedades tóxicas del arsénico fueron aprovechadas y el arsénico blanco (trióxido de arsénico) fue el veneno de elección para el exterminio de ratas y hongos en arrozales, inclusive mucha literatura clásica china relaciona el arsénico con crímenes por su alta toxicidad (Haxton, 2011; Wang y Wai, 2004).

Durante la Primera Guerra Mundial, se desarrollaron y utilizaron como armas químicas los gases arsenicales, entre ellos, el gas lewisita (clorovinil-dicloroarsina), que es un potente agente vesicante, irritante local y tóxico sistémico. A finales del siglo XX y principios del siglo XXI, los arsenicales orgánicos se emplearon para combatir enfermedades como la tripanosomiasis y la sífilis y, algunos compuestos de arsénico inorgánico, para el tratamiento de enfermedades cutáneas crónicas, anemia, leucemia y enfermedades pulmonares. Su uso medicinal está actualmente limitado a casos avanzados de la enfermedad del sueño y como componente de drogas antiparasitarias de uso tópico (Gasque Silva, 2013; Haxton, 2011).

1.2. Generalidades químicas del arsénico

El arsénico es un elemento semi metálico de símbolo químico As, posee un número atómico de 33 y masa atómica de 74,922 uma, perteneciente al grupo V de la tabla periódica, de la familia del nitrógeno. (Gasque Silva, 2013). Los números de oxidación principales son 3-, 0, 3+, 5+. Su nombre procede del vocablo griego “Aarsenkon” que significa “poderoso”, en analogía a su gran toxicidad. La presencia de arsénico en el agua es imperceptible para la población pues no presenta olor ni sabor (Carmona, 2007; Flora, 2015; Gasque Silva, 2013).

El isótopo ^{75}As es el único isótopo de arsénico estable y es no radioactivo. Presenta 33 protones y 42 neutrones dentro de su núcleo. Alrededor del núcleo hay 33 electrones en distintos niveles de energía (figura 1). La configuración electrónica estable del arsénico, o As(0), se presenta a continuación:



Esta configuración electrónica muestra que el primero, segundo y tercer nivel de energía se encuentran completamente llenos. El cuarto nivel de energía se encuentra incompleto. Esta última capa de mayor nivel de energía se llama capa de valencia y por lo tanto el arsénico posee 5 electrones de valencia. Cuando el arsénico comparte los 3 electrones del subnivel 4p, el arsénico presenta estado de oxidación 3+, pero si además comparte los otros 2 electrones del subnivel 4s entonces el arsénico tiene estado de oxidación de 5+ (Flora, 2015).

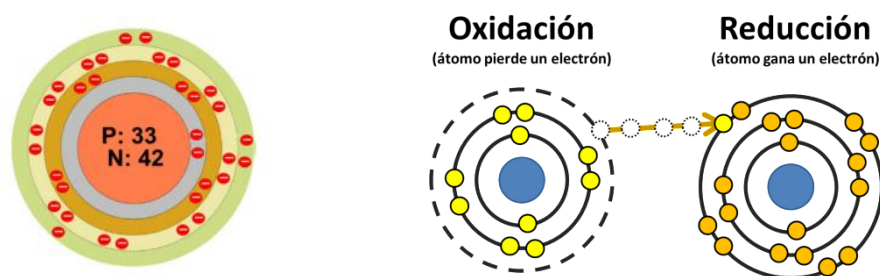


Figura 1. Modelo del ^{75}As que representa el número de protones (P) y número de neutrones (N) dentro del núcleo y las cuatro capas de energía en las que se distribuyen los electrones. Tomado de (Flora, 2015).

El número de oxidación de cualquier elemento en estado libre, es decir, no combinado es de cero. El arsénico elemental o $\text{As}(0)$ comparte equitativamente sus tres electrones presentes en el orbital 4p con otros tres electrones de un átomo de arsénico vecino formando una estructura trigonal piramidal (Alvarado Ramírez, 2013).

El arsénico tiene gran habilidad a la pérdida de electrones (potencial de oxidación) es por ello que sus estados de oxidación más abundantes son el 3+ y 5+ lo cual hace que se pueda combinar con una gran variedad de elementos para formar compuestos covalentes. En la naturaleza es común que el arsénico se una con el oxígeno y el azufre (Flora, 2015).

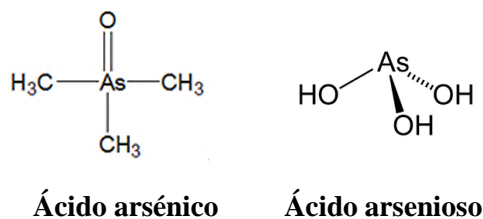


Figura 2. Estructuras del ácido arsénico (arseniato) y ácido arsenioso (arsenito).

1.3. El arsénico en la naturaleza

El arsénico es un elemento ubicuo, presente en el ambiente, suelos, sedimentos, agua, aire y organismos vivos en un amplio rango de concentraciones (Mondal, Bhowmick, Chatterjee, Figoli y Van der Bruggen, 2013) y ocupa el puesto número veinte de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. La actividad volcánica, el desgaste de minerales y el proceso metabólico natural en la biosfera contribuyen a que este se encuentre de manera persistente en la naturaleza (Malik, Kaur, y Kumar, 2012).

Según Lillo y colaboradores (Lillo, 2013), el arsénico se localiza en rocas, minerales y sedimentos principalmente en forma de sulfuros, arseniuros y sulfoseleniuros, conociéndose hasta 200 minerales que contienen arsénico. Algunos de estos minerales son:

- La arsenopirita, FeAsS , (mineral de arsénico más abundante).
- La arsenolita, As_2O_3
- La mimetita, $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{AsO}_4)_3$
- La olivenita, $\text{Cu}_2\text{OHAsO}_4$
- La cobaltita, CoAsS .
- Rejalgar, AsS .
- Oropimente, As_2S_3 .

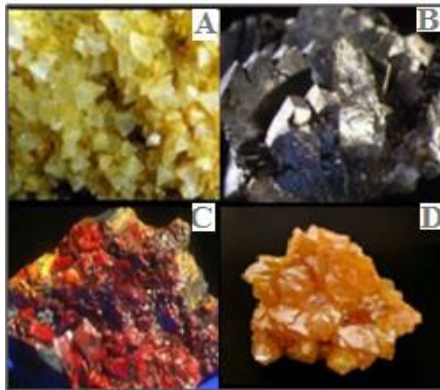


Figura 3. Minerales de arsénico presentes en la naturaleza: A) arsenolita (As_2O_3), B) arsenopirita (FeAsS), C) rejalgar (AsS), D) oropimente (As_2S_3).

El arsénico es considerado un elemento no esencial, es decir, no tiene función biológica, de ahí que resulte altamente tóxico si llega a acumularse en organismos vivos (Wang y Wai, 2004).

1.4. Contaminación de fuentes de agua con arsénico

Las elevadas concentraciones de arsénico en aguas se debe principalmente a la liberación de este elemento desde el suelo y está directamente relacionado con fenómenos de transporte y a procesos de dilución por mezcla (Litter *et al.*, 2010).

Además es un elemento ampliamente distribuido en la corteza terrestre y pocas veces se le encuentra en el medio ambiente en su forma elemental (Chávez, 2009). De forma mayoritaria aparece en compuestos inorgánicos y en menor medida en compuestos orgánicos, prevaleciendo estos últimos compuestos en la biota marina (Karthikeyan y Hirata, 2004).

En el medio ambiente, el arsénico se encuentra en suelos, rocas y minerales y puede llegar a desplazarse a través del aire, el agua y otros suelos. Muchos de los compuestos arsenicales son hidrosolubles, esto explica porque puede encontrársele en altas concentraciones en los cuerpos de agua. La contaminación de las aguas con arsénico tiene dos procedencias (Sharma y Sohn, 2009):

- **Antropogénica:** Uso (muchas veces descontrolado) de fertilizantes y plaguicidas, vertidos industriales, minería, quema de combustibles fósiles, disposición de lixiviados, debido al manejo inadecuado de los desechos sólidos, entre otros.
- **Fuentes naturales:** Por el proceso natural biológico que efectúan algunos microorganismos, la actividad volcánica que predomina en un país como el nuestro o el origen geológico de los suelos que se encuentran saturados con excesiva cantidad de minerales que al desgastarse, llegan hasta los mantos acuíferos y se disuelven en ellos.

1.5. Situación actual del arsénico presente en aguas a nivel mundial

La contaminación de aguas subterráneas con arsénico no es sólo una problemática en Costa Rica. A nivel latinoamericano, países como Argentina, Perú, Bolivia, Chile, México, Nicaragua y El Salvador tienen presencia de arsénico no sólo en aguas subterráneas sino también en las superficiales, debido a la actividad volcánica, geotérmica y minera así como la evapoconcentración en climas áridos (Dittmar, 2004), siendo muchas las personas que se encuentran expuestas a beber agua con arsénico, superior al VMA (Barringer y Reilly, 2013; Chávez, 2009).

Los VMA de arsénico en aguas de consumo humano han sido disminuidos en muchos países desde que en la década de los noventa se conociera la situación tan alarmante en Bangladesh (Inauen, Hossain, Johnston, y Mosler, 2013), donde se reportaron casos severos de lesiones en la piel, así como cáncer de piel, pulmón y diabetes entre otros trastornos, atribuido a la presencia del arsénico en aguas (Thomas, 2007).

En algunos pozos en China se cuantificaron concentraciones superiores a los 500 $\mu\text{g/L}$ (Chen, Ma y Chen, 2014). En aguas subterráneas de Taiwán se han reportado concentraciones de arsénico superiores a los 1820 $\mu\text{g/L}$ (Voice, Flores Del Pino, Havezov y Long, 2011), mientras que en Bangladesh se midieron concentraciones de arsénico de hasta 2500 $\mu\text{g/L}$. La cantidad de población afectada y expuesta al arsénico ronda entre los 30 y 35 millones de habitantes. En Bengal Oeste son más de 6 millones de habitantes afectados con concentraciones de arsénico de hasta 3200 $\mu\text{g/L}$ (Smedley y Kinniburgh, 2002).

Respecto a los VMA, la OMS elabora normas internacionales relativas a la calidad de agua y establece valores guía para la concentración de arsénico y otros elementos, con el fin de asegurar la inocuidad del agua para consumo humano, sin embargo, cada país o región debe adaptar dicho valor base a sus circunstancias locales. En el caso de Costa Rica, se adoptó el valor recomendado por la OMS como propio, sin estudios científicos y epidemiológicos previos que permitieran determinar con mayor aproximación el riesgo real de ingerir agua con arsénico (OMS, 2012). En el siguiente cuadro se resumen algunos VMA de distintos países, regiones y organizaciones.

Cuadro I. Valores máximos admisibles de arsénico en aguas de consumo humano en distintos países, regiones y organizaciones (Barringer y Reilly, 2013; Ma, Sengupta, Yuan, y Dasgupta, 2014).

País / Organización	VMA ($\mu\text{g/L}$)
Costa Rica	10
Chile	50
Estados Unidos (USEPA)	10
Bangladesh	50
China	50
Unión Europea	10
Argentina	50
China	50
Taiwán	10
Australia	7
Nueva Jersey, Estados Unidos	5
Consejo de Defensa Americano de Recursos Naturales	3
Organización Mundial de La Salud (valor guía)	10



Figura 4. Países, estados o áreas en donde las concentraciones de arsénico en aguas superan los 10 $\mu\text{g/L}$ y 50 $\mu\text{g/L}$. La localización de los puntos en cada región es aproximada.

1.6. La legislación respecto a especies arsenicales y de otros elementos

La legislación nacional e internacional en materia de seguridad alimentaria, medio ambiente y salud se basa principalmente en la concentración total de los elementos, expresados como VMA o de referencia. Sólo en muy pocos casos las normas se refieren a especies moleculares. Muy a menudo, sólo los contaminantes específicos y sus compuestos son mencionados, dando mucho espacio para la interpretación (Filella, 2010).

Con respecto al arsénico presente en aguas naturales, la investigación bibliográfica sólo menciona la regulación del arsénico total, sin ser específico para la regulación de la concentración del arsenito y el arseniato. Tampoco existe regulación de otras formas químicas de otros metales y elementos en aguas de consumo humano.

Dos ejemplos en donde se mencionan algunas especies químicas específicas se presentan en el cuadro II.

Cuadro II. Legislación respecto a compuestos de algunos elementos regulados mundialmente Tomado de (Filella, 2010).

País / Región	Compuesto regulado
Estados Unidos	<ul style="list-style-type: none">• Compuestos organoestánicos en pinturas
Unión Europea	<ul style="list-style-type: none">• La contaminación en el mar de los compuestos orgánicos de los siguientes elementos deben ser prevenidos: P, Si, Sn.• Elementos y sus compuestos: Cr, Pb, Ni, Zn y As.• Vertido prohibido de compuestos orgánicos de Si, Sn, Pb, Hg.• Prohibición de suministro o uso de cemento con una concentración de Cr(VI) superior a 2 ppm.

1.7. Formas químicas del arsénico en el agua

Según la IUPAC, una especie química se define como: “Las formas específicas de un elemento, como composición isotópica, estado electrónico o de oxidación, estructura molecular o un complejo”. Por ejemplo, podemos definir como formas o especies químicas del arsénico, el As(III), As(V), arsénico metilado, arsénico dimetilado, el ⁷⁵As (su isótopo más estable) y cualquier otra molécula en la que esté presente en su estructura química el arsénico (Templeton, 2000).

El arsénico está presente en un gran número de especies o formas químicas, tanto orgánicas como inorgánicas donde se han identificado más de 25 especies arsenicales (Komorowicz y Barańkiewicz, 2011). Algunas de ellas se presentan a continuación:

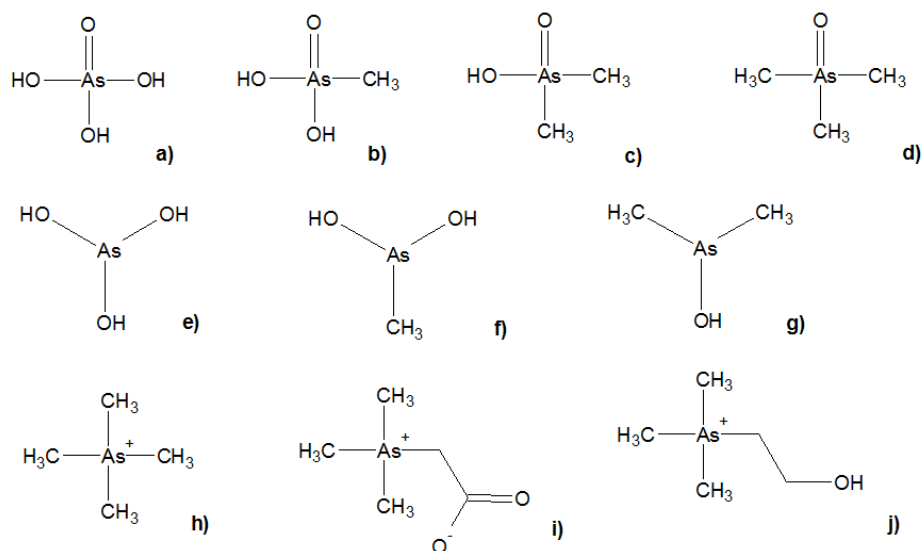


Figura 5. Algunas estructuras arsenicales: a) ácido arsénico, b) ácido metilarsénico, c) ácido dimetilarsénico, d) óxido de trimetilarsina, e) ácido arsenioso, f) ácido metilarsenioso, g) ácido dimetilarsenioso, h) ion tetrametilarsínico, i) arsenobetaina, j) arsenocolina. Tomado de (Nearing, Koch y Reimer, 2014).

Sin embargo, el arsénico inorgánico prevalece en el medio ambiente, suelos, sedimentos y el agua (Gómez-Ariza, Sánchez-Rodas, Giráldez, y Morales, 2000) y es el que presenta mayor toxicidad (Aposhian y Aposhian, 2006).

En aguas con bajas concentraciones de materia orgánica, el arsénico se encuentra como especie disuelta y es quizás el único elemento de los metales y semimetales que forman oxianiones, siendo móviles en el ámbito típico de pH de las aguas naturales (6,5-8,5) y en cualquiera de los estados de oxidación de arsénico mayoritarios (III y V) (Le, Lu y Li, 2004; Sharma y Sohn, 2009; Voice *et al.*, 2011).

La distribución los dos principales estados de oxidación del arsénico se presenta generalmente de la siguiente manera (Kumar y Riyazuddin, 2010; Malik, Kaur y Kumar, 2012):

- En ambientes oxidantes prevalece el As(V). Esta forma pentavalente hidroliza cómo ácido arsénico, H_3AsO_4 . Sus correspondientes productos de disociación son: $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} .
- En ambientes bajo condiciones reductoras prevalece el As(III). Esta forma trivalente hidroliza cómo ácido arsenioso, (H_3AsO_3). Sus correspondientes productos de disociación son: $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$ y AsO_3^{3-} .

Sin embargo, algunas aguas subterráneas pueden sólo tener presencia de As(III), otras sólo As(V) o bien, presentar una combinación de ambos estados de oxidación. El As(III) está presente en aguas subterráneas sólo asumiendo condiciones anaeróbicas y el As(V) es posible encontrarlo en aguas más superficiales asumiendo condiciones aeróbicas (Kumar Singh y Kumar, 2012).

La disociación del ácido arsenioso y del ácido arsénico muestran comportamientos completamente distintos, como se observa en las figuras 6 y 7. El ácido arsénico se disocia de manera completa a un pH superior a 4,0 mientras que el ácido arsenioso se disocia a un pH superior a 8,0 (Wang y Wai, 2004).

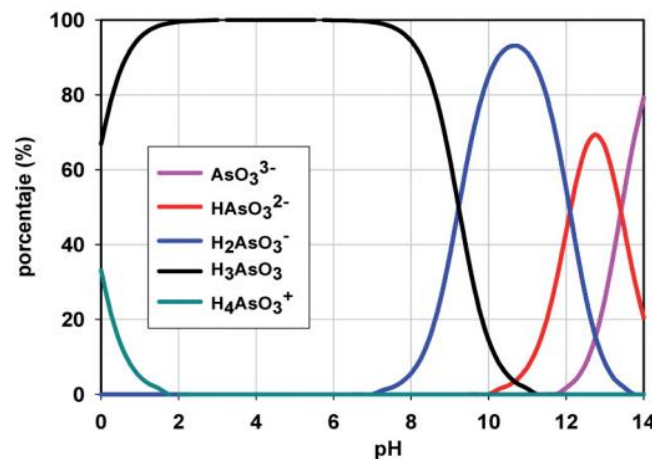


Figura 6. Diagrama de solubilidad para el As(III) según el pH del agua. Tomado de (Litter, Sancha y Ingallinella, 2010).

Como se muestra en la figura 6, las formas iónicas del arsenito dominan a un pH superior a 9 y permanece como especie neutra a pH inferior a 9.

Cuadro III. Reacciones de disociación y valores de pKa para el arsenito según su diagrama de solubilidad.

Reacción de disociación	Valor de pKa
$H_3AsO_3 \rightarrow H_2AsO_3^- + H^+$	2,2
$H_2AsO_3^- \rightarrow HAsO_3^{2-} + H^+$	6,7
$HAsO_3^{2-} \rightarrow AsO_3^{3-} + H^+$	11,5

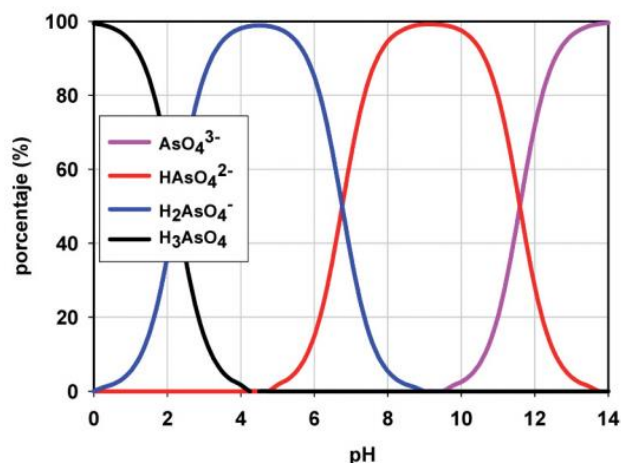


Figura 7. Diagrama de solubilidad para el As(V) según el pH del agua. Tomado de (Litter *et al.*, 2010).

Para el caso del arseniato, sus formas iónicas dominan a un pH superior a 2,0.

Cuadro IV. Reacciones de disociación y valores de pKa para el arseniato según su diagrama de solubilidad.

Reacción de disociación	Valor de pKa
$H_3AsO_4 \rightarrow H_2AsO_4^- + H^+$	9,2
$H_2AsO_4^- \rightarrow HAsO_4^{2-} + H^+$	12,1
$HAsO_4^{2-} \rightarrow AsO_4^{3-} + H^+$	13,4

En el ámbito de pH propio de las aguas naturales (6,5-8,5), las formas predominantes del arsenito y del arseniato son: $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ y H_3AsO_3 , encontrándose el As(V) como un anión monovalente y divalente, mientras que el As(III) es una especie sin carga o neutra (Ben Issa, Rajaković-Ognjanović, Marinković y Rajaković, 2011).

1.8. Cuantificación de arsenito y arseniato a nivel mundial

Lillo y colaboradores (Lillo, 2013) realizaron una revisión bibliográfica exhaustiva de los casos más relevantes sobre la problemática del arsénico a nivel global así como el estado de oxidación que prevalece en cada zona.

Dependiendo de la ubicación geográfica predomina el As(III) o el As(V). Los casos donde predomina el As(III) se presentan mayoritariamente en Asia, mientras que en América Latina y Estados Unidos prevalece el As(V).

Cuadro V. Prevalencia de arsenito y arseniato a nivel mundial (Lillo, 2013).

Ciudad o país	Rango de concentración de arsénico ($\mu\text{g/L}$)	Tipo de acuífero / geología	Estado de oxidación que prevalece
Bangladesh	<0,5 $\mu\text{g/L}$ a 2500 $\mu\text{g/L}$	Acuífero de 100 m a 150 m de profundidad.	As(III) corresponde a un 50-60 % del arsénico total. Condiciones reductoras.
Bengala Oeste	10 $\mu\text{g/L}$ a 3200 $\mu\text{g/L}$		
Taiwán	10 $\mu\text{g/L}$ a 1800 $\mu\text{g/L}$	Pozos de 100 a 280 m de profundidad.	As(III) mayoritariamente. Condiciones reductoras.
Mongolia Interior	<1 a 2400 $\mu\text{g/L}$	Pozos superficiales y profundos.	As(III) mayoritariamente. Condiciones reductoras.
México (Región Lagunera)	8 a 620 $\mu\text{g/L}$	Acuífero de origen volcánico sedimentario.	As(V) mayoritariamente. Condiciones oxidantes.
Chile Región de Antofagasta	100 a 1000 $\mu\text{g/L}$	Acuífero de origen volcánico, clima árido.	As(V) mayoritariamente. Condiciones oxidantes.
Estados Unidos suroeste	Hasta 2600 $\mu\text{g/L}$ en Nevada. <1 a 2600 $\mu\text{g/L}$ en California.	Acuífero variado, desde sedimentos a rocas volcanogénicas.	Nevada: condiciones reductoras, pH altos, bajo O_2 disuelto. California: condiciones redox son variables. Arizona: predomina As(V).

Gong y colaboradores en el año 2006 efectuaron estudios de separación de arsénico soluble, arsénico particulado, arsenito y arseniato en aguas subterráneas de Mongolia Central, donde la concentración total de arsénico ronda los 1350 $\mu\text{g/L}$. Para ello, filtraron la muestra con filtros de

0,45 μm separando el arsénico soluble del particulado. Con columnas de extracción en fase sólida a base de una resina de intercambio aniónico, efectuaron la separación de arsenito y arseniato. Los autores indican que en las aguas subterráneas el arsenito cuantificado está en un rango del 42 % al 67 % respecto al arsénico total cuantificado por EM-PAI mientras que el arseniato se encuentra en el ámbito de 19 % y 35 %, prevaleciendo el arsenito en dichas aguas subterráneas (Gong *et al.*, 2006).

En otro estudio en la ciudad de Bangladesh, se compararon tres métodos de cuantificación: la absorción atómica con generador de hidruros (AA-GH), la electroforesis capilar con detector ultravioleta visible (EC-UV) y la cromatografía líquida acoplada a EM-PAI (CL/EM-PAI). Los autores reportaron límites de detección muy parecidos en dos de los métodos: 0,1 $\mu\text{g/L}$ para AA-GH y 0,2 $\mu\text{g/L}$ para CL/EM-PAI, a excepción de EC-UV cuyos LD fueron de 100 $\mu\text{g/L}$ a 500 $\mu\text{g/L}$. Los coeficientes de correlación fueron de 0,9999 para dos de los métodos a excepción de CL/EM-PAI que fue de 0,9996. Los resultados indican la prevalencia del arseniato sobre arsenito (80 % a 100 % del arsénico total está presente como As(V)) (Akter, Chen, Smith, Davey y Naidu, 2005).

La USEPA realizó especiación de arsénico mediante cromatografía de intercambio aniónico y EM-PAI donde evaluaron en total 65 fuentes de agua de USA. En 31 de ellas predomina el As(V), en 29 prevalece el As(III) y en cinco existe una mezcla de ambos. Por lo general, las fuentes en donde hay mayoritariamente As(III) se encontraban en el medio oeste del país y presentan condiciones anóxicas.

En Argentina, Farnfiel *et al.* realizaron la separación de arsenito y arseniato en el Río Agrio y en las aguas geotermales provenientes del Volcán Copahue, ubicado en el límite fronterizo entre Argentina y Chile. En el caso del Río Agrio donde la concentración de arsénico total oscila entre 0,2 $\mu\text{g/L}$ y 3783 $\mu\text{g/L}$, predomina el arsenito (entre un 78,9 % a un 81,2 % respecto al arsénico total cuantificado). Sin embargo, al llegar estas aguas al lago Caviahue, varía la proporción del arsénico pentavalente respecto al trivalente: los autores reportan que el arsénico pentavalente está en el ámbito de 51,4 % y 61,4 % del arsénico total. Este cambio se debe a un incremento en el potencial redox y en la formación de precipitados a base de hierro. Para la separación emplearon micro columnas de extracción en fase sólida y se cuantificó con EM-PAI (Farnfield, Marcilla y Ward, 2012).

1.9. Toxicidad del arsénico

El Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC) clasificó al arsénico y a sus compuestos presentes en el agua en el grupo I, es decir, cancerígenos para el hombre, basándose en estudios donde se demuestra su capacidad cancerígena. La OMS considera al arsénico dentro de las 10 sustancias químicas más problemáticas para la salud pública (Chen, Ma y Chen, 2014). Además es clasificado como genotóxico, es decir, causa daños al ADN (Komorowicz y Barańkiewicz, 2011). Hasta la fecha, no hay estudios que demuestren que el arsénico sea un elemento esencial para el ser humano (OMS, 2008).

Adicionalmente, el arsénico es más tóxico en plantas y la biota de los suelos a concentraciones que no afectan a la salud animal o humana (Komorowicz y Barańkiewicz, 2011). Sin embargo, a largo plazo la ingesta de agua con arsénico está asociada con lesiones o cáncer de piel y en vías urinarias. Otros efectos adversos asociados son: neurotoxicidad, accidentes cardiovasculares, metabolismo anormal de la glucosa y diabetes. También hay evidencia emergente de problemas en el desarrollo del feto (Cubadda *et al.*, 2010; Gong y O'Bryant, 2012).

El arsénico absorbido se deposita en todos los tejidos, especialmente en los huesos, hígado, riñones, pulmones, bazo, piel y cabello (Carmona, 2007). Otras vías de exposición al arsénico son la inhalación y el contacto dérmico, sin embargo, este último es considerado como una ruta de menor exposición (OMS, 2008).

1.10. La toxicidad del arsénico depende del estado de oxidación

La toxicidad del arsénico está directamente vinculada a la movilidad de este elemento en el medio ambiente y esta a su vez depende del estado de oxidación en la que se encuentra presente (Mandal, Ogra, Anzai y Suzuki, 2004). Como ya fue mencionado, los dos estados de oxidación más importantes del arsénico son el As(III) y As(V) ya que estos son mayoritarios en el medio ambiente (Jain y Ali, 2000; Marlborough y Wilson, 2015).

El arsénico trivalente se reporta hasta 60 veces más tóxico que el arsénico pentavalente (Flora, 2015; Jain y Ali, 2000) y este a su vez, cientos de veces más tóxico que las especies arsenicales metiladas (Ahmed Baig *et al.*, 2010). La escala de toxicidad de las distintas especies arsenicales decrece en el siguiente orden (Wang y Wai, 2004):

Arsina (AsH_3) > As(III) inorgánico > As(III) orgánico > As(V) inorgánico > As(V) orgánico > As elemental (As^0)

1.10.1. Toxicidad del arsénico trivalente

Los compuestos de As(III) forman derivados piramidales con un par de electrones no compartidos, lo que permite formar complejos con ácidos de Lewis y metales de transición (Flora, 2015; Quintanilla, Del Razo y Cebrián, 1997).

El As(III) es más nocivo pues rápidamente se enlaza a los grupos sulfhidrilo (tioles) de las proteínas, provocando la formación de enlaces As(III)-S (Sharma y Sohn, 2009). Estos grupos se encuentran en proteínas que contienen residuos de cisteína y en otros compuestos celulares importantes. La reacción entre el arsenito y los grupos sulfhidrilo inhiben las actividades enzimáticas en el organismo, afectando los tejidos más ricos en azufre como el cabello, las uñas y la piel, es por esta razón que el arsénico tiende a depositarse en ellos (Komorowicz y Barańkiewicz, 2011; Sharma y Sohn, 2009).

Las enzimas que intervienen en el ciclo de Krebs son particularmente sensibles a la desactivación mediada por el arsenito. Además, el par de electrones no compartidos que posee el arsenito, le facilita el transporte a través del agua y de los fluidos humanos, deteriorando la morfología y la funcionalidad de los órganos nobles (Quintanilla *et al.*, 1997; Sharma y Sohn, 2009).

1.10.2. Toxicidad del arsénico pentavalente

Los compuestos de As(V) no poseen electrones no compartidos, lo que probablemente contribuye a su estabilidad en la naturaleza (Quintanilla *et al.*, 1997). El arseniato es un anión con estructura análoga al ion fosfato, posee una estructura tetraédrica y llega a inhibir la fosforilación oxidativa por un mecanismo basado en la sustitución competitiva del ion arseniato por el ion fosfato. Esto resulta en la formación de un éster inestable arseniato-fosfato que es rápidamente hidrolizado. La gran energía de enlace del adenosintrifosfato (ATP) no se conserva debido a esta arsenólisis, de ahí, las reducciones sustanciales en la formación de ATP (necesario para la conservación de la vida animal y vegetal) que conducen a una toxicidad significativa con consecuencias potencialmente letales (Marlborough y Wilson, 2015).

1.11. Arsenito y arseniato en la biotransformación del arsénico

El metabolismo del arsénico se realiza principalmente en el hígado y aunque su mecanismo no está bien establecido, se ha propuesto que en él intervienen dos procesos como se muestra en la figura 8, donde se presenta la metilación del arsénico a muy bajas concentraciones. En este mecanismo se presentan dos tipos de reacciones (Aposhian y Aposhian, 2006; Quintanilla *et al.*, 1997):

- Reacciones de reducción que convierten el As(V) en As(III).
- Reacciones de metilación oxidativa que transforman el As(III) en especies metiladas como el ácido metilarsénico y el ácido dimetilarsínico.

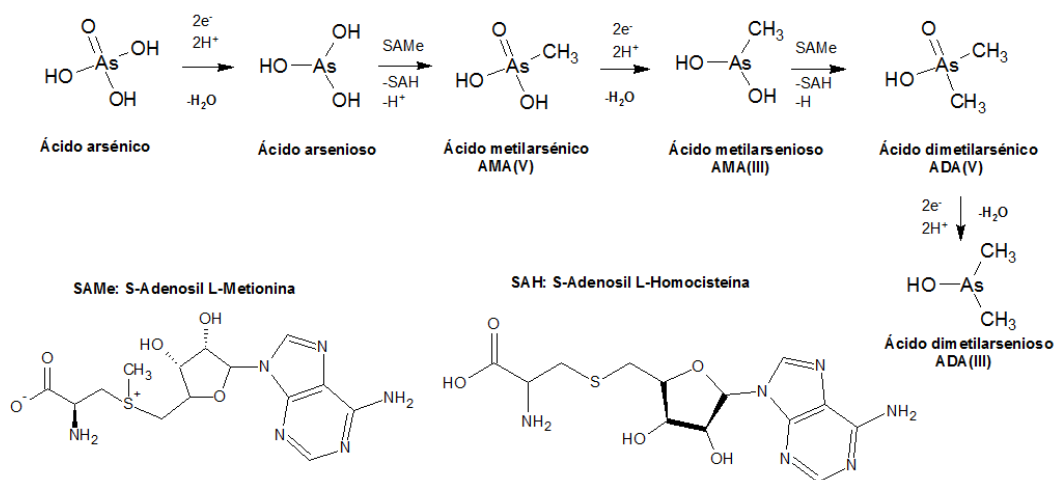


Figura 8. Posible mecanismo propuesto para explicar la metilación del arsénico en el organismo. La metilación que se ha sugerido requiere inicialmente la reducción del arsénico pentavalente a trivalente, seguido de la adición del primer grupo metilo para obtener el ácido metilarsénico, AMA(V). A continuación, una segunda reducción de AMA(V) a AMA(III) para producir la segunda metilación, generando ácido dimetilarsénico, ADA(V). Se ha sugerido que la S-adenosil L-metionina dona los grupos metilo y que el glutatión reducido es el principal agente reductor y transportador de arsénico (Vega, 2009).

La exposición a dosis crónicas de arsénico inicia cuando se excede o inhibe la capacidad de metilación en el hígado y esto sucede cuando el individuo está expuesto a altas dosis de este elemento, pues disminuye la eficiencia en la metilación y queda retenido en tejidos blandos. Sin embargo, varios estudios han sugerido que la metilación del arsénico inorgánico puede ser una vía de intoxicación y no de desintoxicación (Flora, 2015).

El proceso de metilación descrito anteriormente no es completo en humanos y parte del arsénico no metilado permanece como AMA(III) y AMA(V). Las proporciones relativas de As(III), As(V) y de los metabolitos pentavalentes: AMA y ADA en la orina pueden variar dependiendo de la forma química, el tiempo de exposición y la dosis. Sin embargo sólo un 20 % del arsénico sin metilar se excreta en la orina, entre un 10 % a un 15 % se excreta como AMA(V) y entre un 60 % a un 75 % se excreta como ADA(V) (Aposhian y Aposhian, 2006).

1.12. Situación del arsénico en Costa Rica

En el año 2009 el Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados inició la cuantificación de arsénico en aguas de consumo en los sistemas administrados por este ente, encontrándose el arsénico en concentraciones superiores al valor máximo admisible (10 µg/L) en algunos sectores de Guanacaste y de Alajuela.

Entre el año 2010 y el 2011 se alertó sobre la presencia de este elemento en Cañas, Bagaces y El Jobo de La Cruz en la provincia de Guanacaste. Para el año 2012 se presentó la misma situación en dos acueductos rurales de la zona de San Carlos (Asa-5 y Vuelta de Kooper).

En marzo del 2012, el Ministerio de Salud y la Presidencia de la República emitieron el decreto de emergencia sanitaria (N° 37072-S) el cual solicitaba a las autoridades pertinentes tomar acciones inmediatas para solventar el problema y destinar los recursos necesarios para atender dicha emergencia en las zonas de afectación (Decreto Ejecutivo 37072-S, 2012).

Dicho decreto incluía a 23 comunidades ubicadas en la provincia de Guanacaste y Alajuela debido a la presencia de arsénico en concentraciones superior a los 10 µg/L, VMA según el Reglamento de Agua Potable de Costa Rica. Las veintitrés comunidades son las siguientes.

Cuadro VI. Comunidades que incluía el decreto de emergencia sanitaria promulgado por Ministerio de Salud y la Presidencia Ejecutiva en marzo del 2012 debido a la presencia de concentraciones de arsénico en aguas superiores al VMA.

Provincia	Comunidades
Guanacaste	Bagaces: Bagaces, Montenegro, Arbolito, El Chile, Falconiana y Agua Caliente. Cañas: La Libertad, Bebedero y Vergel. La Cruz: El Jobo - Puerto Soley.
Alajuela	Aguas Zarcas, San Carlos: Cerro Cortés, La Gloria, Los Llanos, Santa Fe, Altamira, San José, Vuelta de Kooper, Caño Negro y Los Chiles. La Palmera, San Carlos: La Palmera, Santa Rosa, La Cocaleca y Concepción de La Palmera

En ese mismo año, el voto de la Sala Constitucional ordena al Ministerio de Salud y a AyA, determinar el origen de la contaminación de arsénico en las comunidades que incluía el decreto de emergencia, así como evaluar de forma constante la calidad del agua en las zonas y adoptar estrategias de mitigación ante la problemática del arsénico (Defensoría de Los Habitantes, 2014).

A su vez AyA como ente rector, adoptó una serie de medidas correctivas a nivel institucional y aunque todos los acueductos eran de atención urgente, se priorizó en dos acueductos cuyas concentraciones de arsénico estaban cercanas a 200 µg/L y posteriormente se trabajó en solucionar la problemática del arsénico en las otras comunidades.

1.12.1. Origen del arsénico en Costa Rica

Dicho estudio fue realizado por AyA, Universidad de Costa Rica, SENARA y MINAE mediante un convenio de cooperación técnica. La investigación determinó que la presencia de arsénico en las aguas subterráneas se debe a fallas geológicas localizadas en las zonas de afectadas con arsénico e hidrotermalismo, es decir, el arsénico es de origen natural. (Comisión Científica Origen del Arsénico, 2014).

1.12.2. Plantas de remoción de arsénico operadas por AyA

Cuando no es factible abandonar la fuente de abastecimiento de agua o integrar acueductos para diluir la concentración de arsénico, se opta por alternativas de remoción. Dado que esta situación se presentó en algunas zonas de nuestro país, AyA optó por instalar seis plantas de remoción de arsénico de primera tecnología en seis zonas específicas: Bebedero de Cañas, Falconiana, Montenegro y Quintas Don Miguel - El Recreo, en Bagaces, Cristo Rey y Santa Cecilia de El Amparo de Los Chiles.

En julio del año 2014 se llevó a cabo la contratación directa para el diseño, suministro, instalación, puesta en marcha, operación y transferencia tecnológica de las plantas de remoción de arsénico para los sistemas mencionados anteriormente. La licitación fue otorgada a la empresa costarricense Proyectos Turbina S.A. e iniciaron operación entre setiembre y octubre del mismo año.

Cuadro VII. Localización de las plantas de remoción de arsénico ubicadas en la zona de Guanacaste y el Norte de Alajuela y cantidad de población beneficiada (Información suministrada por Ing. Rodolfo Araya, UEN de Investigación y Desarrollo).

Ubicación de la planta	Cantón y provincia	Cantidad de población beneficiada
Bebedero	Cañas, Guanacaste	2100
Montenegro y Agua Caliente	Bagaces, Guanacaste	1050
Falconiana	Bagaces, Guanacaste	220
Quintas Don Miguel	Bagaces, Guanacaste	232
Santa Cecilia de El Amparo	Los Chiles, Alajuela	875
Cristo Rey	Los Chiles, Alajuela	242

Tecnología de remoción de arsénico en las plantas

La metodología de remoción de arsénico es adsorción / filtración. El arsénico es fuertemente atraído a los sitios de sorción sobre la superficie del material sólido adsorbente a base de dióxido de titanio (TiO₂) granular, el cuál es selectivo para oxianiones como arseniato, cromato y selenito. Tiene una gran área superficial específica mayor a 250 m²/g y se encuentra cargado positivamente, atrayendo al arseniato cargado negativamente. Este medio adsorbente trabaja en un amplio rango de pH y posee la ventaja de no generar subproductos ni adicionarlos al agua tratada.



Figura 9. Localización aproximada de las seis plantas de remoción de arsénico en las provincias de Guanacaste y Alajuela.

Todas las plantas cuentan con:

- **Medidores electromagnéticos de caudal:** Miden el volumen de entrada del agua cruda y salida del agua tratada.
- **Caseta de cloración:** Se controla la presión así como la dosificación de cloro gaseoso.
- **Filtros presurizados de remoción de arsénico:** Dependiendo del caudal de entrada varía la cantidad y el tamaño de los tanques en cada planta.
- **Tanque de almacenamiento:** Dependiendo del caudal de salida del agua tratada varía la cantidad y el tamaño de los tanques en cada planta.
- **Sedimentadores:** Dependiendo del caudal de salida del agua tratada varía la cantidad y el tamaño de los sedimentadores en cada planta.
- **Lechos de secado:** Uno por planta de remoción.
- **Equipo de campo para cuantificación de arsénico en las plantas de remoción:** Se mide la concentración de arsénico “*in situ*” una vez al día tanto al agua cruda como al agua tratada con el fin de monitorear si la planta trabaja adecuadamente.
- **Equipo multiparámetro:** Para medir pH, temperatura y cloro residual.
- **Duchas de emergencia**
- **Bodega de reactivos y suministros varios**

El diseño de cada una de las seis plantas se efectuó de acuerdo a la calidad del agua de cada fuente de abastecimiento (pozos). El sistema de remoción de arsénico es el mismo para todas. La planta de Santa Cecilia de El Amparo adicionalmente cuenta con filtros de remoción de manganeso a base de dióxido de manganeso debido a las altas concentraciones de este metal.

Además las plantas tienen un operador debidamente capacitado para tomar lecturas de presiones en los filtros, datos del caudal de entrada, salida, determinaciones de pH, cloro residual, temperatura y arsénico.

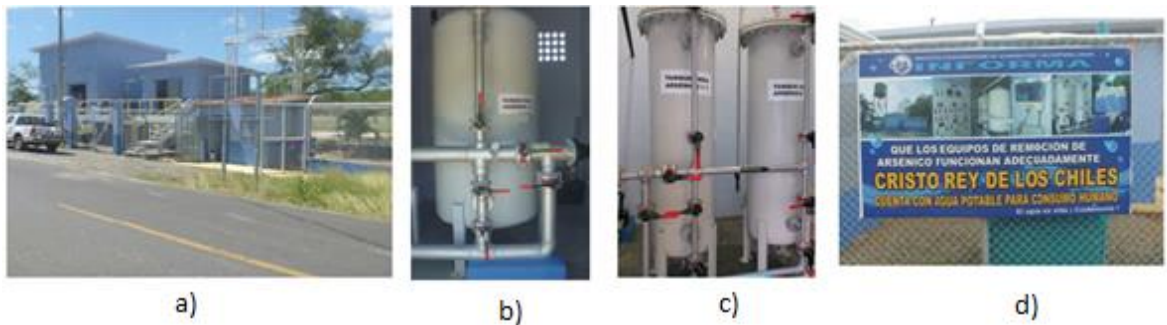


Figura 10. a) Planta de remoción de arsénico en Bebedero de Cañas, b) Filtro presurizado en Bebedero, c) Filtro presurizado en Falconiana de Bagaces, d) Cartel informativo en planta de remoción de Cristo Rey de Los Chiles.

1.13. Metodologías para la determinación de estados de oxidación del arsénico

La determinación de As(III) y As(V) mediante el acoplamiento de dos técnicas resulta en una valiosa herramienta de investigación con la cual se puede separar, identificar y cuantificar dichas especies arsenicales presentes en aguas a nivel de trazas y ultra trazas (Moreno Jiménez, 2010; Sharma y Sohn, 2009). Debe considerarse que uno de los métodos debe facilitar el procedimiento de separación, el cual debe ser eficaz y fiable y la otra técnica debe proporcionar la detección adecuada así como la cuantificación de las mismas (Bednar, Garbarino, Burkhardt, Ranville y Wildeman, 2004).

Para emplear una técnica híbrida debe existir la posibilidad de efectuar pequeñas modificaciones instrumentales en los equipos a la hora del acoplamiento, con el fin de obtener la máxima eficiencia en la respuesta de cada método (Sigrist, 2009). Como criterios de escogencia de la mejor técnica acoplada pueden mencionarse: la complejidad de los métodos, los costos de operación, la disponibilidad de los equipos, la complejidad de la matriz en la que se encuentra el analito, los

límites de detección que se desean obtener en el análisis, así como el tiempo que se requiere en las mediciones (Litter, Armienta y Farías, 2009).

Por lo general, para la determinación de especies arsenicales o estados de oxidación se emplea una técnica cromatográfica híbrida con alguna técnica de espectrometría atómica o EM-PAI, sin embargo, las técnicas electroquímicas resultan altamente atractivas desde el punto de vista económico y analítico (Hagiwara, Inui, Koike, Aizawa y Nakamura, 2015). Algunas de las técnicas que pueden emplearse en la separación y cuantificación de arsenito y arseniato son: la cromatografía líquida de alta resolución acoplada a la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo, técnicas electroquímicas como las voltamperométricas, cromatografía líquido-gas acoplado a espectrometría de absorción atómica con horno de grafito o con generación de hidruros, entre otras (Filella, 2010; Ronkart *et al.*, 2007).

A la hora de realizar la separación y cuantificación de estados de oxidación de un elemento, debe tenerse en cuenta la posible modificación de dichas especies químicas en el proceso de almacenamiento y transporte de la muestra hasta el laboratorio para su posterior análisis ya que el As(III) como el As(V) tienden a ser sumamente inestables después de que se separan de su entorno químico y biológico (McCleskey, Nordstrom y Maest, 2004).

Se puede optar por un pretratamiento de las muestras y de esta forma asegurarse un mayor tiempo de estabilidad de estos estados de oxidación, sin embargo existen muchas discrepancias en la literatura publicada sobre cuál es el mejor método de preservación del arsenito y arseniato. Debido a la nula existencia de un método universal que asegure la correcta preservación, es preferible efectuar la separación cromatográfica *in situ* con el fin de asegurar que las especies que se encuentren en el ambiente acuático natural no sufran transformación alguna, lo cual hace que la cuantificación del arsenito y arseniato sea mucho más exacta (Sorg, Chen, y Wang, 2014).

Las muestras deben ser preservadas después de la recolección, generalmente se emplea ácido nítrico grado traza metal, ácido clorhídrico o sulfúrico de la misma calidad, o bien, EDTA. La escogencia del preservante depende del tipo de muestra, análisis, o especies químicas a cuantificar. Después de la acidificación es recomendable el almacenamiento a 4°C para evitar la alteración del volumen recolectado por evaporación. Además, se aconseja el empleo de botellas de PE o LDPE opacas con el fin de evitar la luz del sol y disminuir reacciones químicas indeseables y actividad microbiana (Litter *et al.*, 2009).

La técnica de separación empleada en el presente trabajo es la cromatografía de intercambio aniónico y se efectuó en el campo por las razones anteriormente expuestas. En el laboratorio, se empleó la EM-PAI, una técnica altamente sensible responsable de la cuantificación de las distintas muestras recolectadas en el campo. A continuación, se describen ambos métodos.

1.14. Principios del intercambio iónico

El intercambio iónico es un fenómeno que ocurre de forma común en nuestra naturaleza, por ejemplo en suelos con altas concentraciones de aluminosilicatos donde hay iones intercambiables que dan al proceso de intercambio cuando circula el agua por estos suelos y son eliminados ciertos iones del agua de forma natural.

El primer trabajo se reportó en el año de 1935 por Adams y Holmes, donde se estudiaron las propiedades de intercambio de ciertos materiales que sintetizaron a partir de formaldehído y fenol, lo cual permitió un mayor desarrollo en la síntesis de resinas de intercambio iónico (Ortega Arica, 2009).

El intercambio iónico es una operación de separación reversible y estequiométrica basada en la transferencia de iones entre un lecho insoluble y una disolución (sólido – líquido). Cada ion que se remueve de la disolución se sustituye por una cantidad equivalente de otra especie iónica con el mismo signo. El lecho como tal no sufre mayores modificaciones (Herrera, 2003).

Lechos o resinas de intercambio

Los lechos donde se lleva a cabo el intercambio iónico suelen ser de tipo polimérico y los más comunes son las resinas sintéticas. En la resina de intercambio iónico se ubican grupos fijos cargados (grupos funcionales) y contra iones móviles de carga opuesta. Estos últimos pueden ser intercambiados por otros iones presentes en la disolución que pasa a través del lecho sólido. Se puede considerar a las resinas intercambiadoras de iones como ácidos o bases orgánicas de fórmula general R-H o R-OH, donde R representa una estructura molecular orgánica originada por condensación o polimerización (Herrera, 2003; Litter *et al.*, 2010).

Los lechos que poseen cationes intercambiables se llaman intercambiadores catiónicos y los que pueden intercambiar aniones son intercambiadores aniónicos (Ortega Arica, 2009).

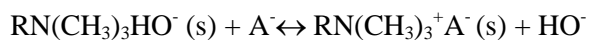
Tipos de resinas

La mayoría de las resinas sintéticas están basadas en un copolímero de estireno - divinilbenceno (DVB) agregando grupos funcionales. La sulfonación da lugar a resinas catiónicas y la aminación a resinas aniónicas. Existen cuatro tipos de resinas que se clasifican según su funcionalidad (Alvarez Martín, 2012):

- Catiónica fuerte
- Catiónica débil
- Aniónica fuerte
- Aniónica débil

La diferencia más importante es que las resinas fuertes operan a cualquier pH, pero tienen una capacidad más limitada que las débiles y deben regenerarse más frecuentemente. Su regeneración es ineficiente e implica un alto costo del regenerante. En cambio, las resinas de carácter débil, además de mayor capacidad, se regeneran casi estequiométricamente, con un exceso mínimo de la disolución regenerante, pero operan dentro de valores de pH limitados y no captan todos los iones. Una resina catiónica tiene la capacidad de remover cationes del agua a tratar, mientras que la resina aniónica remueve aniones (Alvarez Martín, 2012). Para efectos de este trabajo se abordará con más detalle solo las resinas de intercambio aniónico.

Como se enfatizó, las resinas aniónicas fuertes son capaces de eliminar todos los aniones de ácidos débiles o fuertes operando a cualquier pH. Su selectividad para los aniones divalentes es superior que para los monovalentes. Son menos estables que sus homólogas catiónicas. Los grupos funcionales más comunes son aminas primarias, secundarias o terciarias. El intercambio aniónico se puede representar por el siguiente equilibrio (Herrera, 2003):



Clasificación de resinas según el tipo de matriz

Las resinas también pueden clasificarse de acuerdo a su estructura de soporte o matriz. Las resinas aniónicas fuertemente básicas tienen como grupos funcionales aminas cuaternarias que de acuerdo con su naturaleza, se clasifican de dos formas (Herrera, 2003):

- **Tipo I:** Trimetilamina, presenta mayor estabilidad química.
- **Tipo II:** Dimetil-hidroxietilamina, presenta alta eficiencia en la regeneración y capacidades mayores.

Ambos tipos de resina poseen un alto grado de ionización y por lo tanto resultan efectivas prácticamente a todos los valores de pH.

Los copolímeros de DVB y estireno presentan muchas ventajas como matriz, ya que el monómero de estireno es relativamente barato y se encuentra en grandes cantidades, además de la gran resistencia a esfuerzos químicos y por ende, no son degradados fácilmente (Herrera, 2003).

Algunas propiedades generales de las resinas:

- **Grado de entrecruzamiento y porosidad**

El porcentaje de entrecruzamiento cambia las propiedades de rigidez estructural de la resina y puede variar el grado de sustitución con grupos funcionales. El contenido de DVB indica el grado de entrecruzamiento en términos de porcentaje molar de DVB puro en la mezcla de polimerización.

Los intercambiadores iónicos de propósito general contienen entre 8 % y 12 % de DVB, siendo el 8 % la cantidad más efectiva en cuanto a la optimización de las propiedades cinéticas, estructurales, de estabilidad y capacidad de la resina.

Las resinas con bajo contenido de DVB se expanden suficiente, son suaves y gelatinosas, en contraste con las que poseen alto contenido en DVB ya que son más difíciles de expandir, son más resistentes, tienen baja porosidad (alta selectividad) y son mecánicamente más estables. Es decir, a mayor porcentaje de DVB mayor rigidez estructural presenta la resina.

- **Tamaño y forma de partícula**

El ámbito del tamaño de la partícula es muy amplio. Las partículas pequeñas ofrecen velocidades altas de reacción y se usan de manera frecuente en aplicaciones analíticas. Las partículas más grandes tienen velocidades de reacción más lentas, empleándose en soluciones que tienen sólidos suspendidos.

La mayoría de resinas orgánicas sintéticas de intercambio iónico se fabrican de forma esférica pero también se pueden encontrar de forma granular.

- **Temperatura**

Las resinas se ven afectadas por la temperatura perdiendo entrecruzamiento o sitios activos. Para el intercambio catiónico se ha establecido una temperatura máxima en el ámbito de 120°C a 150°C. El ámbito de máxima temperatura es menor para las resinas de intercambio aniónico, de 30°C a 60°C, sin embargo estos valores son guías.

1.14.1. Cromatografía de intercambio aniónico en la separación de arsenito y arseniato

Como ya se mencionó, en el pH de las aguas naturales el arsenito está presente como una especie neutra mientras que el arseniato como una especie con carga negativa. En la separación de aniones se debe emplear una fase estacionaria con cargas fijas positivas que se encuentran unidas a algún anión encargado de mantener la electroneutralidad (contraion) y que será desplazado por el analito para el establecimiento del equilibrio. Para la separación de arsenito y arseniato se empleó la resina de la casa comercial Dow, Dowex 1X-8, tamaño de partícula de 50 a 100 mallas.

A medida que el agua a tratar pasa a través de la columna cromatográfica, los arseniatos presentes desplazarán a los acetatos que estaban originalmente en la resina. La eficiencia de este proceso, depende de factores como la afinidad de la resina por un ion en particular, el pH de la disolución, si el grupo activo tiene carácter ácido o básico y la concentración de iones o la temperatura. Para que tenga lugar el intercambio iónico, los iones deben moverse de la disolución a la resina y viceversa. Este movimiento se conoce como proceso de difusión.

De esta manera, a la hora de pasar el agua que contiene arsenito y arseniato por la columna cromatográfica, quedará retenido el arseniato debido a que presenta carga negativa y desplazará al contra ion (acetato) que estaba originalmente unido en la resina, este mecanismo de intercambio es estequiométrico. El arsenito, al ser una especie neutra, eluirá de la columna sin ser retenido y será posible su cuantificación en la fracción recolectada del agua tratada. Por diferencia se conocerá cuanto arseniato quedó retenido en la columna.

La resina comercial Dowex es un copolímero microporoso de estireno y DVB. Esta matriz presenta una máxima resistencia a la oxidación, reducción, al desgaste y a la rotura. Además este tipo de

estructura es insoluble en disolventes comunes debido al grado de entrecruzamiento de los grupos DVB introducidos, es por esta razón que la resina no se disuelve en contacto con el agua y más bien la matriz se hincha por su estructura de gel hidrofílico permitiendo que los iones en el líquido se introduzcan en ella.

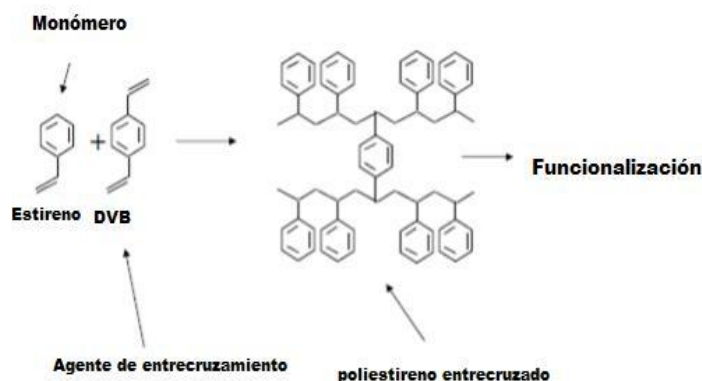


Figura 11. Polimerización de la resina a base de estireno y DVB. Tomado de (Alvarez Martín, 2012).

Después de la obtención del copolímero, este se funcionaliza agregando trimetilamina. Este tipo de resina se clasifica como una resina fuerte, pues sus contraiones (aniones) provienen de una base fuerte.

La empresa Dow Chemical Company llama a sus resinas “DowEx” y el porcentaje de divinilbenceno lo especifica con una equis, “X”. De esta manera, la resina Dowex 1-X8 contiene 8 % de DVB. El 1 es designado a las resinas fuertes de intercambio aniónico, (tipo I), clasificación que se detalló anteriormente.

Cuadro VIII. Especificaciones de la resina DOWEX 1-X8 según la casa fabricante Dow Chemical Company.

Resina Dowex 1-X8	
Tipo de resina	Básica fuerte, aniónica
Tamaño de partícula	50 a 100 mallas
Forma iónica comercial	Cl ⁻
Capacidad de retención de agua (%)	43-48
Capacidad total de intercambio de la resina (eq/L)	1,2

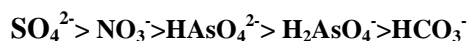
Se seleccionó esta resina ya que ha sido ampliamente utilizada en procesos de separación de arsenito y arseniato en aguas, además de ser accesible económicamente y ampliamente distribuida. El empleo de resinas de intercambio aniónico minimiza el empleo de adiconar preservantes al agua para mantener estable al arsenito y al arseniato, ya que la separación se hace inmediatamente después de tomar la muestra (Barakat y Ismat-Shah, 2013).



Figura 12. Resina Dowex 1-X8 de 50 a 100 mallas.

Puede utilizarse otras resinas de intercambio aniónico con el propósito de separar el arsénico pentavalente del trivalente, por ejemplo, Amberlite IRA-93 o bien, sintetizarla en el laboratorio. Domínguez y colaboradores sintetizaron una resina de intercambio aniónico a base de cloruro de vinilbenceno para efectuar dicha separación (Barakat y Ismat-Shah, 2013).

La resina comercial empleada en esta investigación viene en forma de cloruro. Cuando la resina inicialmente está de esta forma, remueve de manera selectiva sólo algunos aniones. Cuando la resina viene en forma de hidróxido la misma remueve todos los aniones del agua a tratar. Litter y colaboradores (Litter *et al.*, 2010) encontraron que para las resinas fuertemente básicas del tipo I se sigue la siguiente serie de selectividad:



Los sulfatos y los nitratos son aniones interferentes con la remoción de As(V) en esta técnica cromatográfica, ya que compiten con el HAsO_4^{2-} y con H_2AsO_4^- por los sitios de sorción de la resina, por lo tanto, la separación de As(V) y As(III) mediante CIA no es adecuada cuando en el agua hay altas concentraciones de estos dos aniones mayores. Para el caso específico de los sulfatos, se recomienda que el agua a tratar tenga una concentración menor a los 120 mg/L (Litter *et al.*, 2010).

Algunas de las ventajas y desventajas que este método cromatográfico presenta se indican en el cuadro siguiente:

Cuadro IX. Ventajas y desventajas de la cromatografía de intercambio aniónico.

Ventajas	Desventajas
Puede efectuarse la separación en el campo.	Una vez saturada y regenerada la resina va perdiendo sus propiedades
Hay gran variedad de resinas comerciales	Disposición de la resina y lixiviados después de la regeneración.
Método de bajo costo	
La resina puede emplearse varias veces antes de saturarse.	

Agotamiento de lechos de intercambio

El intercambio iónico, ya sea catiónico o aniónico es un proceso cíclico donde las resinas logran retener los iones presentes en el agua y se van agotando los sitios de intercambio de manera progresiva, hasta que ya no hallan sitios libres para cargar los iones de la disolución a tratar. De esta manera, se debe regenerar la resina, con el fin de seguir con el proceso de intercambio.

La regeneración al 100 % difícilmente se consigue. Después de una serie de ciclos de intercambio iónico, las resinas sufren pérdida de sitios de intercambio activo o sufren la rotura de los enlaces transversales de la resina, disminuyendo su capacidad de intercambio. La mayoría de los autores afirman que la vida útil de una resina varía entre los 5 y 10 años.

1.15. Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo

La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (EM-PAI) se ha impuesto en un sin fin de aplicaciones en las últimas dos décadas. Esto se debe a su capacidad de discriminar isótopos y a los bajos límites de detección y cuantificación alcanzados (Rahmi, Zhu, Fujimori, Umemura y Haraguchi, 2007). Dichos límites son mucho más bajos respecto a otras técnicas analíticas más convencionales como: la fluorescencia de rayos X, espectrometría de emisión óptica o la absorción atómica con horno de grafito o generación de hidruros, entre otros. Hoy en día, esta técnica se ha consolidado en laboratorios de análisis de suelos, alimentos, muestras clínicas y por supuesto en el agua (Akter *et al.*, 2005; Thomas, 2002).

El equipo de EM-PAI utilizado en esta investigación, es de Agilent Technologies, serie 7700, por lo que la descripción de las partes del equipo se hará de acuerdo a este modelo específico. Las cinco partes son las siguientes:

- a. Introducción de muestra
- b. Generación de iones (plasma)
- c. Interfase de acondicionamiento
- d. Discriminación de iones (cuadrupolo)
- e. Detección

a. Sistema de introducción de muestra

El sistema de introducción de muestra consta de una bomba peristáltica, (encargada de controlar el flujo de muestra hacia la entrada del nebulizador), el nebulizador y la cámara de nebulización. El nebulizador del equipo es un Micro Mist y es el responsable de transformar la muestra líquida a un aerosol muy fino.

Posteriormente, la muestra nebulizada es transportada hacia la cámara de nebulización, la cual actúa como un filtro y es de doble paso: las gotas más grandes son descartadas debido a la condensación de estas con las paredes de la cámara y sólo las gotas menores a 10 μm y que corresponden a un 2% de la muestra logran continuar, siendo bombeadas por la diferencia de presión hacia el interior del sistema. La cámara de nebulización debe estar a una temperatura aproximada de 2,0 °C con el fin de:

- Favorecer las condiciones de formación de gotas pequeñas.
- Evitar inestabilidad en la señal reduciendo la formación de óxidos poliatómicos interferentes en el análisis.

b. Generación de iones

Antorcha

El aerosol proveniente de la cámara de nebulización pasa a través del tubo inyector que comunica directamente a la antorcha del plasma inductivamente acoplado. En la antorcha se crea el plasma, está fabricada de cuarzo y está compuesta de tres tubos concéntricos donde pasan tres líneas de gas

argón que entran de manera tangencial, con distinta función y con distinto flujo: Gas del plasma, gas auxiliar y el gas de arrastre o nebulizador (Agilent Technologies, 2011).



Figura 13. Antorcha para EM-PAI. Imagen tomada de: <https://www.agilent.com/en-us/products/EM-PAI/EM-PAI-supplies/torches/torch-components>

Plasma de acoplamiento inductivo

¿Qué es el plasma?

El plasma es el cuarto estado de agregación de la materia. Es considerado un estado de alto contenido energético ya que son requeridas altas temperaturas, en estas condiciones los átomos pierden electrones y pasan a ser iones. Con estas características la materia se convierte en un conjunto de iones positivos y electrones. La ionización se produce por los choques de los átomos o moléculas que se mueven rápidamente a temperaturas de hasta 10000 K.



Figura 14. Plasma de acoplamiento inductivo.

El plasma de acoplamiento inductivo se obtiene cuando se aplica una corriente de radiofrecuencia (RF) a través de la bobina donde se encuentra la antorcha. De esta forma el campo electromagnético oscilante dentro de dicha bobina es el encargado de ionizar los átomos del gas argón y así crear y mantener el plasma. En el plasma se producen cinco reacciones las cuales se describen en la figura 15.

1. **Desolvatación:** En esta primera reacción se consigue pasar el agua del estado líquido al estado gaseoso.
2. **Vaporización:** Es aquí donde el compuesto en estado sólido pasa a gasificarse con el objetivo de lograr atomizar la muestra.
3. **Atomización:** El compuesto se separa y se obtienen los átomos correspondientes.

4. **Ionización:** Los átomos se dividen y se obtienen los iones correspondientes y es lo que posteriormente cuantifica el analizador de masas.
5. **Recombinación:** Estas reacciones se presentan en la parte más externa de la llama y puede darse la combinación del metal ya ionizado con electrones para obtener de nuevo el átomo. La presencia de óxidos debido a la posible presencia de oxígeno en este sector más externo de la llama puede provocar la formación de óxidos con el metal en cuestión.

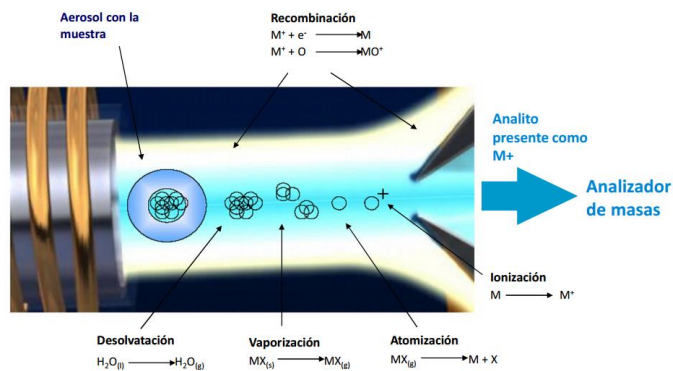


Figura 15. Proceso de generación de iones en el plasma. Tomado de [http://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/1.Principios B%C3%A1sicos de la t%C3%A9cnica EM-PAI.pdf](http://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/1.Principios_B%C3%A1sicos_de_la_t%C3%A9cnica_EM-PAI.pdf)

c. Interfase de acondicionamiento del haz de iones

Tiene como función extraer una porción representativa de la población de iones del plasma (presión atmosférica) y transferirla eficientemente al analizador (región de alto vacío). Una vez que los iones superan el primer cono llamado cono de muestreo, un segundo cono de separación o “skimmer” se interpone antes de llegar a la siguiente zona y permite el paso de la fracción más interna del chorro de iones. El cono de separación es la interfase entre la cámara de expansión y la cámara donde están las lentes.



Figura 16. Cono de muestra de níquel y punta de platino. Imagen tomada de <https://www.agilent.com/en-us/products/icp-ms/icp-ms-supplies/interface-cones-ion-lenses/interface-cones-for-7700>

d. Óptica iónica

Los lentes iónicos son placas electrostáticas, responsables de acelerar y colimar el flujo de iones que proviene del cono “skimmer”. Se les aplica un voltaje que hará que los iones positivos del plasma sean atraídos y puedan ser manipulados a la trayectoria requerida, además, separa los iones de las especies neutras y de los electrones (producidos en la ionización). Se eliminan especies neutras y fotones para evitar baja sensibilidad, alto ruido de fondo y depósito en las lentes, es por esta razón que el cuadrupolo y el detector están montados fuera del eje del haz de iones pues el multiplicador de electrones es también sensible a los fotones.



Figura 17. Lentes iónicas de espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo. Imagen tomada de (Rodríguez, 2012b).

e. Sistema de colisión octapolar (ORS³)

El EM-PAI de Agilent serie 7700 posee un ORS³ que se ubica dentro de una cámara de acero inoxidable presurizada con gas helio. Los iones que provienen de las lentes interactúan con el helio disminuyendo interferencias moleculares (poliatómicas) debido a efectos de matriz, normalmente bajo el nivel del blanco.

Se emplea gas helio porque al ser un gas inerte no reacciona con la matriz ni con los analitos, lo cual previene la formación de otras interferencias más complejas. Los iones poliatómicos que son más grandes, llegan a chocar con más frecuencia, perdiendo más energía. De esta manera son eliminados mediante discriminación de energía cinética. En el caso del arsénico, este sistema suprime especies derivadas de la matriz de la muestra como la especie ArCl que interfiere con ⁷⁵As.



Figura 18. Sistema de colisión octapolar para la eliminación de interferencias en espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo Agilent Technologies serie 7700. Imagen tomada de (Rodríguez, 2012b).

f. Discriminador de iones: Cuadrupolo

El cuadrupolo del EM-PAI consta de un pre-filtro y un filtro principal. El propósito del pre-filtro es dirigir los iones desde los lentes omega hasta el filtro principal del cuadrupolo. Cuando existe sintonía entre el ion que está pasando por las cuatro barras que conforman el cuadrupolo con la frecuencia aplicada en el mismo, dicho ion continúa su camino hacia el analizador, filtrando o desviando todos los demás iones no sintonizados fuera de este. Sólo los iones de una relación de masa/carga específica siguen hacia el detector debido a la combinación de voltajes aplicada.

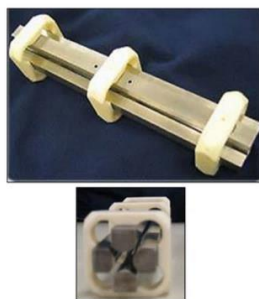


Figura 19. Cuadrupolo hiperbólico. Imagen tomada de (Rodríguez, 2012b).

Los voltajes aplicados aumentan en rampa de forma rápida y por ende, el cuadrupolo permite escanear todo el ámbito de masas (2 u a 260 u) en aproximadamente 100 milisegundos. Es por esta razón que el espectro de masas versus intensidad se obtiene para casi todos los elementos de forma simultánea. Como los cuadrupolos están limitados a resoluciones de unidades de masa no es posible resolver iones poliatómicos e interferencias isobáricas.

g. Sistema de detección

El detector es un multiplicador de electrones constituido por una serie de dinodos conectados a potenciales cada vez mayores conforme se va recorriendo su interior. Cuando un ion colisiona con la superficie (interior) del primer dinodo se emiten electrones secundarios que son atraídos por la siguiente diferencia de potencial generando más electrones en cascada.

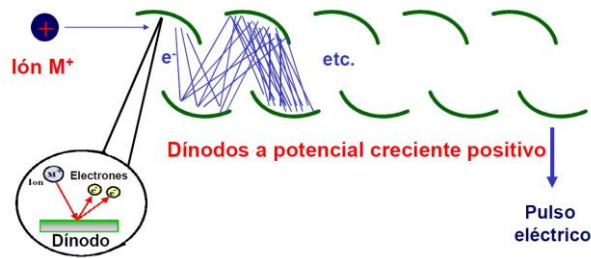


Figura 20. Multiplicador de electrones de EM-PAI. Tomado de (Rodríguez, 2012a).

Esta pequeña señal es amplificada y se obtiene mayor señal de pulsación, multiplicándose dicha señal por un factor de 10^6 . Finalmente el pulso generado es detectado por el colector. El detector para este EM-PAI alcanza los 9 órdenes de magnitud. Dependiendo de la concentración del analito en la muestra a medir, el detector opera en dos modos:

- Modo pulsación para bajas concentraciones.
- Modo analógico para concentraciones altas.

A continuación se presentan algunas ventajas y desventajas de la técnica EM-PAI.

Cuadro X. Ventajas y desventajas de la técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.

Ventajas	Desventajas
Gran sensibilidad (Bajos límites de detección).	Alto costo en mantenimiento y compra de insumos.
Análisis multielemental en tiempos muy cortos.	Requiere de personal altamente capacitado para operar el equipo.
Amplio ámbito lineal	Gran consumo de gas argón.
Se analiza la gran mayoría de elementos de la tabla periódica.	Al ser altamente sensible requiere de mantenimiento y/o cambio constante de conos, mangueras y piezas de cuarzo.

2. Objetivos

2.1. Objetivo principal

Ejecutar y validar un método analítico para separar y cuantificar As(III) y As(V) en aguas de consumo humano mediante la cromatografía de intercambio aniónico y la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo en el Laboratorio Nacional de Aguas del Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados.

2.2. Objetivos secundarios

- Separar el As(III) y As(V) en aguas de consumo humano por medio de una columna con resina Dowex de intercambio aniónico.
- Establecer las condiciones experimentales óptimas para separar As(III) y As(V) mediante el proceso cromatográfico de intercambio aniónico.
- Establecer las condiciones experimentales para cuantificar As(III) y As(V) mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.
- Evaluar el desempeño del método mediante la determinación del ámbito lineal, la repetibilidad, la reproducibilidad, el límite de detección y de cuantificación, así como la veracidad de acuerdo con la guía Eurachem 2000 con el fin de validar la metodología a desarrollar.

3. Sección experimental y muestreo

3.1. Reactivos

- Arseniato de sodio dibásico heptahidratado, Na_2HAsO_4 de Sigma Aldrich, pureza $\geq 90\%$
- Meta arsenito de sodio, AsNaO_2 de Sigma Aldrich, pureza $\geq 98\%$
- Resina Dowex, 1-X8, 50 a 100 mallas.
- Ácido sulfúrico al 5 % grado traza metal.
- Ácido nítrico al 70 % grado traza metal.
- Agua desionizada, (conductividad menor a $1\mu\text{S/cm}$).
- Hidroxido de sodio 1,0 mol/L.
- Ácido clorhídrico al 37 % grado traza metal.
- Ácido acético 1,0 mol/L.
- Solución sintonizadora “tunning” para EM-PAI de Agilent Technologies, de 10 $\mu\text{g/L}$ en los siguientes elementos: Ce, Co, Li, Mg, Tl e Y.
- Solución sintonizadora “tunning” P/A de Agilent Technologies para EM-PAI, de 20 mg/L en As y otras concentraciones en otros elementos.
- Solución de patrón interno marca Agilent Technologies de 100 $\mu\text{g/mL}$ en Li^6 , Tb, Bi y Ge.
- Gas Argón; 99,999 % de pureza.
- Gas Helio; 99,999 % de pureza.
- Disolución de sulfato manganoso.
- Disolución álcali - yoduro – azida.
- Disolución patrón de tiosulfato de sodio de 0,02500 mol/L.
- Indicador de almidón.

3.2. Instrumentación y equipo

Instrumentación

- Jeringas plásticas estériles desechables de 60 mL.
- Filtros de disco plásticos de 0,45 μm .
- Botellas plásticas de polipropileno de baja densidad (LDPE) de 250 mL.
- Columnas cromatográficas de 20 mL de polietileno de baja densidad con tapón y tapa.
- 1 beaker plástico de 2000 mL.
- Papel parafilm.
- Probeta de 100 mL.

- Pipetas con bulbo plásticas descartables de 3 mL.
- Botellas Winkler de 300 mL con tapón esmerilado para fijación de OD en el campo.

Cabe destacar que toda esta instrumentación, a excepción de los filtros, se lavaron previo al muestreo con agua desionizada y se dejaron secar a temperatura ambiente.

Equipo

- Balanza analítica digital
- Agitador magnético
- Pastillas magnéticas de agitación
- Refrigeradora
- pH metro
- Equipo portátil multiparámetros OAKTON PC 10 para medición de conductividad, temperatura y pH en el campo.
- Cromatógrafo líquido de iones Dionex ICS-1000 para determinación de sulfatos y nitratos.

Como ya se describió anteriormente, para la cuantificación de las distintas formas de arsénico, se utilizó el espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo de Agilent Technologies serie 7700. El método de análisis es proporcionado por el fabricante del equipo.



Figura 21. Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo Agilent serie 7700 ubicado en la sección de química de agua potable del LNA.

3.3. Etapas de la investigación

El desarrollo de esta investigación estuvo dividido en 5 etapas:

1. Optimización de EM-PAI.
2. Optimización de las columnas cromatográficas de intercambio aniónico.
3. Validación de la metodología.
4. Muestreo y separación de las formas arsenicales en el campo.
5. Cuantificación en el laboratorio mediante EM-PAI y tratamiento de resultados.

3.3.1. Optimización de EM-PAI

La optimización de EM-PAI se efectuó de acuerdo a las especificaciones dadas por el fabricante del equipo, la cual consiste en la verificación de parámetros comunes del sistema y la optimización de las condiciones de medida. Esta optimización es diaria, antes de proceder con la lectura de la curva de calibración y las muestras.

Verificación de parámetros del sistema

Dicha verificación es una operación básica que se efectuó en el “StartUp” del software del EM-PAI, el “MassHunter”, esta es una comprobación general antes de la medición. Dicha verificación debe iniciarse cuando la temperatura en la cámara de nebulización sea de 2,0 °C.

Se empleó la disolución de sintonización y la disolución de factor (P/A) (pulso/analógico), ambas de Agilent Technologies. La disolución de sintonización se preparó a una concentración de 1 µg/L en Li, Co, Y, Ce y Tl y corresponden a las masas 7, 59, 89, 140 y 205 respectivamente. Se emplean estos elementos en la sintonización pues abarcan un amplio rango de masas de la tabla periódica. Para el caso de la disolución del factor de P/A, la concentración de arsénico fue de 40 µg/L. Los parámetros que se ejecutan en esta comprobación inicial se muestran en el cuadro XI.

Cuadro XI. Parámetros de comprobación inicial diarios verificados en el “StartUp”

Parámetro	Masas monitoreadas	Objetivo
Eje de la antorcha	${}^7\text{Li}$, ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{205}\text{Tl}$	Posición óptima de la antorcha alineada con la interfase: distancia inyector/antorcha/conos.
Espectrómetro de masas		Corrección de las posibles diferencias que pueden existir entre la masa leída por el equipo y la masa exactamente conocida para cada isótopo.
Corrección del plasma		Corregir posibles fluctuaciones que se presentan en el plasma y que puedan afectar la precisión de la medida.
Sintonización estándar de las lentes	${}^7\text{Li}$, ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{205}\text{Tl}$	Las lentes de extracción y lente iónica deben estar en posición fuera de eje, asegurando una alta transmisión iónica en todo el rango de masas.
Resolución del eje	${}^7\text{Li}$, ${}^{59}\text{Co}$, ${}^{205}\text{Tl}$	Mejor balance entre la separación de los picos y la relación señal / ruido.
Reporte de ejecución	Óxidos: 140 Cargas dobles: 140	La formación de óxidos y cargas dobles debe ser menor al 2 %. Los óxidos se monitorean en el par CeO/Ce.
Factor P/A (modo pulso/analógico)	7, 23, 27, 88, 89, 95, 101, 105, 111, 115, 118 y 205.	Efectúa la calibración en modo pulso y analógico del detector de manera simultánea. Este factor es empleado para convertir un valor del modo analógico en uno para el modo de pulso.

La formación de óxidos se monitorea en CeO/Ce ya que el óxido de cesio es muy estable en el plasma debido a la fuerza del enlace Ce-O. La medida de este cociente da una referencia de la robustez del equipo. Las especies con doble carga (Ce^{++}) se forman por la pérdida de dos electrones en vez de uno, aquellos elementos con una energía de ionización más baja que la primera del argón tienden a formar iones con carga 2+ como los alcalinotérreos y metales de transición.

Calibración de masas

Se evaluaron de manera predeterminada y siguiendo las indicaciones de Agilent Technologies, las masas 59 correspondiente a cobalto presente en la disolución de sintonización y la masa 159 correspondiente a terbio presente en el patrón interno. Las cuentas por segundo (cps) para el cobalto deben ser superiores a 2000 cps y las del terbio superiores a 180 000 cps. El porcentaje de desviación estándar relativa (DER) debe ser menor o igual al 5 %, de lo contrario se debe variar la posición de las distintas lentes, el flujo de gas helio o cualquier otro parámetro hasta que el sistema se estabilice y se obtengan los valores de DER apropiados.

Si los parámetros de optimización y la calibración de las masas son verificadas con éxito, se procede a la lectura de la respectiva curva de calibración. Cabe destacar que el equipo realiza la curva de calibración cada vez que se procede a la lectura de las muestras. Las condiciones experimentales de operación del EM-PAI pueden variar de un día de análisis a otro, sin embargo, como son las mismas condiciones que se emplean para calibrar y medir, la concentración es correcta tanto para patrones como muestras.

Se utilizó una disolución de 1 µg/L en germanio como estándar o patrón interno. Cuando se trabaja con matrices limpias un ámbito adecuado de concentración del estándar interno debe estar entre (1 y 10 ppb) (García, 2011). Se empleó el germanio por la similitud al potencial de ionización y proximidad en masa al arsénico. El estándar interno se añadió en continuo usando la bomba peristáltica y mezclándose con las muestras en la “T” de mezcla. El factor de dilución con respecto a la muestra fue de 1/10 y el equipo lo hace automáticamente.

3.3.2. Optimización de las columnas de intercambio aniónico

Preparación de la resina Dowex 1-X8 a su forma acetato

Se siguió el procedimiento descrito en (Fields, Chen y Wang, 2000):

- a. La resina se preparó en lotes dependiendo de la cantidad a emplear. Se pesaron 200,0 gramos de resina Dowex 1-X8 de 50 a 100 mallas y se colocó en un beaker plástico de 2 litros. Seguidamente se adicionaron 200 mL de NaOH 1,0 mol/L.

- b. Se mezcló constantemente en la capilla de extracción por una hora. Pasado dicho tiempo, se dejó reposar por unos 5 minutos para facilitar la decantación del NaOH del lavado. Este proceso se repitió dos veces más.
- c. Después de los tres lavados con NaOH, la resina se lavó dos veces con 200 mL de agua desionizada, decantando el agua en cada lavado.
- d. Seguidamente se lavó la resina tres veces con HOAc 1 mol/L por 5 minutos, decantando el ácido en cada lavado.
- e. Finalmente la resina se lavó tres veces con agua desionizada y se procuró que la resina permaneciera siempre húmeda.

Empacado de la resina húmeda en las columnas

En cada columna previamente lavada con agua desionizada y seca a temperatura ambiente, se empacaron aproximadamente 20 g de resina (peso escurrido) o bien, hasta los 10,5 cm de altura, procurando dejar 1 cm de altura de agua en la columna para evitar que la resina se seque y se formen canales de aire debido a un mal empaquetamiento.

La parte superior de la columna se cerró con la tapa. En la parte inferior de la columna se colocó su tapón y a su vez, alrededor de este se colocó papel parafilm con el fin de evitar la fuga de agua por efectos de la gravedad. Las columnas empacadas se guardaron en refrigeración hasta ser utilizadas.



Figura 22. Columna de CIA empleada para la separación del arsenito y el arseniato.

Procedimiento para la preparación de disoluciones de As(III) y As(V) para el proceso de optimización de columnas de intercambio aniónico.

Para la optimización de las columnas de intercambio aniónico, se realizó una simulación en el laboratorio del procedimiento a efectuarse posteriormente en el campo, con el fin de comprobar que la resina retuviera de manera efectiva el As(V) presente como oxianión en muestras de agua sintética (desionizada) y evaluar la recuperación de arsenito y arseniato después del tratamiento.

Para ello, se realizaron mezclas de As(III) y As(V) a distintas concentraciones en un rango de trabajo adecuado y de esta forma observar el comportamiento de estas especies químicas después de pasar dichas mezclas por la columna.

Se trabajó en dos ámbitos de concentración: en ámbito alto se trabajó a los niveles de concentración de 50,0 µg/L y 25,0 µg/L y en el ámbito bajo a 5,0 µg/L y en ausencia de As(III) y As(V) realizando siete repeticiones de cada mezcla.

Todas las alícuotas para la elaboración de mezclas para la optimización de columnas y para la elaboración de los patrones para la curva de calibración EM-PAI, se hicieron pesadas en balanza analítica de cuatro decimales, pues se recomienda evitar el uso de vidrio en las cuantificaciones hechas mediante EM-PAI. Para ello se determinó previamente la densidad de todas las disoluciones que se emplearon en esta investigación, pesando alícuotas de volumen determinado y con ello determinar la masa a medir.

Se prepararon disoluciones de 500 µg/L en As(III) como en As(V) a partir de disoluciones de arsenito de sodio (AsNaO_2) y arseniato de sodio dibásico heptahidratado (Na_2HAsO_4) respectivamente. Todas las disoluciones se guardaron en botellas de LDPE y en refrigeración.



Figura 23. Botellas de LDPE empleadas para la preparación y almacenamiento de las disoluciones de As(III) (color ámbar) y As(V) (color blanco) en las concentraciones anteriormente mencionadas.

Cuadro XII. Diez mezclas de As(V) y As(III) a distintas concentraciones para evaluar la recuperación del método.

Mezcla	Concentración en As(V) (µg/L)	Concentración en As(III) (µg/L)
1	25,0	5,0
2	0	5,0
3	5,0	0
4	50,0	5,0
5	25,0	25,0
6	50,0	0
7	0	50,0
8	25,0	0
9	5,0	50,0
10	5,0	25,0

Con estas mezclas se evaluó la recuperación del arseniato y arsenito después del proceso de filtración y la separación en la columna cromatográfica. Se trabajó a este rango de concentraciones con el fin de no saturar la resina innecesariamente a concentraciones más altas, debido a que cinco de los pozos no superaron los 20 µg/L de arsénico total, a excepción de Quintas Don Miguel en Bagaces cuya concentración de arsénico total fue superior a los 40 µg/L en la mayoría de los muestreos de esta investigación.

3.3.3. Validación de metodología CIA/EM-PAI

Para el tratamiento y evaluación de los datos para la validación de la metodología CIA/EM-PAI se siguió lo establecido por la Guía Eurachem 2012 (Ellison y Williams, 2012).

Linealidad

Para determinar la linealidad se preparó la curva de calibración en donde se midieron siete patrones de arsénico total con las siguientes concentraciones: 0 µg/L, 0,50 µg/L, 5,00 µg/L, 12,5 µg/L, 25,0 µg/L, 100 µg/L y 300 µg/L. Las gráficas de las curvas de calibración tuvieron un $R^2 \geq 0,9998$.

Repetibilidad o precisión

Para la estimación de la precisión se determinó la repetibilidad del patrón de arsénico de 12,5 µg/L midiéndolo siete veces, bajo las mismas condiciones ambientales e instrumentales, obteniéndose un promedio de 12,6 µg/L, una desviación estándar de 0,2 µg/L y un C.V. de 0,2 %.

Repetibilidad intermedia o reproducibilidad

Para la estimación de la repetibilidad intermedia se realizó la lectura del patrón de 12,5 µg/L que se midió siete veces cada medición en diferentes condiciones ambientales e instrumentales y se obtuvo un promedio de 12,6 µg/L, una desviación estándar de 0,4 µg/L y un C.V. de 0,3 %.

Límite de detección y cuantificación

Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) se calcularon de acuerdo a IUPAC, (Currie, 1995) y a Miller y Miller (Miller y Miller, 2002) para lo cual se determinó la desviación estándar de 7 repeticiones de la intensidad del blanco y se consideró el LD como $3 \cdot S_0/m$, donde m es la pendiente de la curva de calibración y LC como $10 \cdot S_0/m$. El límite de detección es de 0,1 µg/L y el límite de cuantificación es de 0,2 µg/L.

Veracidad

La veracidad se determinó con muestras de agua sintética enriquecidas con As(III) y As(V) a distintas concentraciones después de la separación con CIA, posteriormente se analizó su contenido por EM-PAI para determinar el porcentaje de recuperación.

3.3.4. Muestreo y separación de las formas arsenicales en el campo

Se realizaron muestreos mensuales desde el mes de febrero de 2015 hasta noviembre de 2015, en los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico. Los primeros cuatro muestreos correspondieron a la época seca (de febrero a mayo) y los últimos cuatro muestreos (de agosto a noviembre) a la época lluviosa. No obstante, la presencia del fenómeno de El Niño (ENOS) en dicho año produjo condiciones climáticas extremas: bajas precipitaciones, altas temperaturas y poco viento, siendo la provincia de Guanacaste la más afectada por esta condición. Desde hacía setenta y

cinco años Costa Rica no presentaba una sequía tan severa, pues la época lluviosa tuvo un retraso de tres meses, prolongándose tan sólo dos meses y medio en vez de seis.

Material para el muestreo y preservación de las muestras

El material de los recipientes de recolección de muestras, así como las columnas empleadas fueron de LDPE y propileno, respectivamente. Cuando se cuantifica con EM-PAI debe evitarse el uso del vidrio en cualquier etapa del análisis. El vidrio puede provocar pérdida de analito y es muy fácil que se adhieran contaminantes inorgánicos en él, provocando intercambios iónicos entre el vidrio y la muestra. Por su parte, el plástico como el polipropileno o el LDPE muestran una menor permeabilidad y son más inertes, además suelen conservar las disoluciones por largo tiempo (García, 2011).

Resulta bastante complejo preservar de manera completa e inequívoca las muestras acuosas sin que se vean alterados algunos de sus constituyentes, debido a que la estabilidad de cada forma química es distinta. En el mejor de los casos, la preservación logra retardar cambios químicos y biológicos, que inevitablemente pueden presentarse después de remover la muestra de la fuente. Para el caso de esta investigación es necesario asegurar que no sea perturbado el arsenito y el arseniato presentes en el agua natural.

Por su parte, (Rodríguez, 2012), efectuó una comparación de rectas de calibrado cuando se emplea vidrio y cuando se emplea plástico. En la curva donde se empleó plástico obtuvo un límite de detección menor y una concentración de fondo equivalente más baja que cuando se empleó el vidrio.

Empleo de ácidos de calidad ultra pura

Todos los ácidos empleados fueron grado traza metal y las diluciones correspondientes se efectuaron con el cuidado de no contaminarlos. Los ácidos para preservar las muestras en el campo se adicionaron en el laboratorio debido a que estos pueden causar quemaduras en piel y ojos, si no se manipulan de una manera cuidadosa.

Procedimiento de la recolección de las muestras

- Se abrió la llave de chorro del pozo y se dejó correr el agua por cuatro minutos, pasado este tiempo, se lavó 3 veces un beaker plástico de 3 L con el agua y finalmente se tomó la muestra.
- A la botella “A” de 250 mL de capacidad se le adicionó 0,5 mL de HNO₃ concentrado grado traza metal al 70 % y se llenó con 250 mL del agua que se recolectó en el beaker. Se cerró la botella y se colocó papel parafilm alrededor de la tapa para evitar contaminación, se agitó y se introdujo a la hielera.
- Se tomó la jeringa de 50 mL y se lavó 3 veces con el agua restante del beaker, procurando no agregar aire a la hora de lavar la jeringa y tomar la muestra. Se llenó la jeringa y se colocó en ella el filtro de 0,45 µm, se descartaron las primeras 10 gotas que pasaron por el filtro.
- Después de lavar dicho filtro, se tomó la botella “B” de 250 mL de capacidad, la cual contenía 1,25 mL de H₂SO₄ ultra puro al 5 % y se llenó con la muestra filtrada. Se repitió el procedimiento hasta recolectar 125 mL del agua filtrada. Se cerró la botella y se agitó vigorosamente por 15 segundos.
- Se tomó una de las columnas y antes de hacer pasar la muestra filtrada, se descartó el agua desionizada que mantenía la resina húmeda.
- La muestra de la botella “B” se hizo pasar por la columna. Los primeros 40 mL de la muestra de agua que eluyeron de la columna (lavado de la columna), se recolectaron en una probeta y luego se descartó. Finalmente, se colocó la columna en la botella “C” la cual contenía 1 gota de HNO₃ concentrado grado traza metal y se recolectaron aproximadamente 20 mL en la botella “C”.
- Tanto la botella “B” como “C” se taparon y se sellaron las tapas con papel parafilm, se colocaron en una hielera con gradilla y se transportaron al laboratorio para la cuantificación respectiva. Las columnas también se transportaron en posición vertical en la hielera, con el fin de mantener bien empacada la resina en el interior de ella.

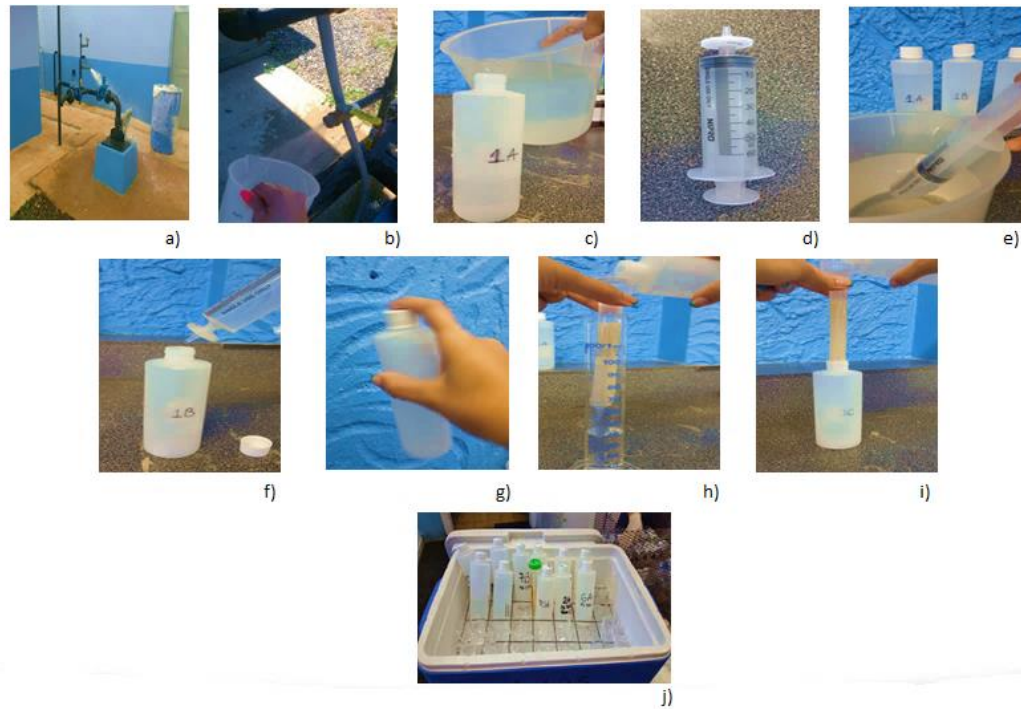


Figura 24. Procedimiento secuencial de toma de las distintas muestras arsenicales en el campo.

Cabe destacar que las muestras A, B y C se tomaron por duplicado en cada gira mensual. Se llenó la cadena de custodia confeccionada para esta investigación específico, donde se indicaba el código de la botella y el número asignado a cada uno de los pozos muestreados, así como fecha de muestreo, hora, lote de resina empleado, condiciones climáticas y otras observaciones generales, (anexo 1).

En el siguiente cuadro se resume el contenido de cada una de las botellas y el tipo de arsénico a determinar.

Cuadro XIII. Descripción del contenido de las botellas de recolección de muestras de aguas para la separación y cuantificación de arsénico soluble, arsénico particulado, As(III) y As(V).

Etiqueta	Cantidad muestra (mL)	Preservación a 4 °C	Muestra contenida	Tipo de arsénico a cuantificar
A	250	HNO ₃ concentrado ultra puro pH<2	Agua de la fuente de captación	As total
B	125	H ₂ SO ₄ 5 % ultra puro pH ≈ 2	Agua filtrada y acidificada	As soluble y particulado (por diferencia)
C	20	HNO ₃ concentrado ultra puro pH<2	Agua filtrada y tratada por CIA	As(III) y As(V) (por diferencia)

3.3.5. Cuantificación en el laboratorio mediante EM-PAI

Cuando las muestras llegaron al laboratorio se dejaron reposar hasta que alcanzaran temperatura ambiente. Cabe destacar que una vez separadas y preservadas las distintas formas de arsénico en el campo, las muestras pueden almacenarse hasta por seis meses, empleando los recipientes adecuados y la cantidad de ácido ultra puro apropiada (Bednar, Garbarino, Ranville y Wildeman, 2002; Kumar y Riyazuddin, 2010).

Para la lectura de la muestra, se tomó un tubo de ensayo de propileno de 10 mL de capacidad y se enjuagó tres veces con la muestra antes de ser tomada. Finalmente el tubo de ensayo se colocó en el automuestreador del EM-PAI

Se preparó una disolución de patrón interno de concentración de 400 µg/L en germanio que es absorbida por el equipo, al mismo tiempo que absorbe el patrón, blanco o la muestra a cuantificar. Ambas se combinan en la T de mezcla que está antes de llegar al nebulizador del equipo de tal forma que la concentración final del P.I. es de 1 µg/L.

4. Resultados y discusión

4.1. Resultados de la optimización de EM-PAI

A continuación, se resume a manera general los valores de algunos de los parámetros de optimización para el EM-PAI.

Cuadro XIV. Condiciones experimentales de lectura de las muestras y patrones por medio de EM-PAI en modo de análisis cuantitativo.

Parámetro	Valor promedio Empleado	Valor recomendado por el fabricante
Temperatura (°C)	2,0	2,0
Poder de radiofrecuencia (W)	1550	1550
Presión de análisis (Pa)	$1,32 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$ a $2,0 \times 10^{-4}$
Presión de gas argón (KPa)	600	500 a 700
Presión de gas helio (KPa)	100	90 a 130
Flujo de gas argón (L/s)	10,0	10,0
Flujo de gas helio para el plasma (L/s)	12,0	12,0
Flujo gas helio de arrastre (L/s)	1,0	0,8 a 1,3
Flujo gas helio auxiliar (L/s)	1,0	0 a 1,0
Voltaje lente Extract 1 (V)	0	0
Voltaje lente Extract 2 (V)	-195,0	-180,0
Voltaje lente Omega bias (V)	-80	-80
Voltaje lentes Omega (V)	10	10
Velocidad nebulizador (rps)	0,1	0,1

Criterio de aceptación de la verificación de la curva de calibración

La curva de calibración se midió cada vez que se realizó la cuantificación en el EM-PAI, por lo que siempre se debió verificar que cumpliera con un R mayor a 0,98. La recuperación del estándar interno debió estar entre 70 % y 130 % y el patrón empleado como control debió tener una recuperación entre 80 % y 120 % según el Standard Methods for the Determination of Water and Wastewater (Rice, Baird y Eaton, 2012).

4.2. Resultados de la optimización de las columnas de intercambio aniónico

Los resultados obtenidos de las recuperaciones del arsénico total, soluble, particulado, As(III) y As(V) a partir de las mezclas de As(III) y As(V) preparadas en el laboratorio se presentan a continuación.

Cuadro XV. Resultados de las recuperaciones de arsénico total, arsénico soluble, As(III) y As(V) efectuadas con agua sintética en el laboratorio.

Mezcla	As total (±0,1 µg/L)			As soluble (±0,1 µg/L)			As particulado (±0,1 µg/L)		As(V) (±0,1 µg/L)			As(III) (±0,1 µg/L)			
	As(V)/As(III) (µg/L)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor Teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor Teórico	Valor Exp.	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)
25,0 y 5,0		30,0	31,0	103	30,0	30,2	101	0	0,8	25,0	24,3	97	5,0	5,7	114
25,0 y 5,0		30,0	29,8	99	30,0	29,7	99	0	0,1	25,0	24,2	97	5,0	5,6	112
25,0 y 5,0		30,0	31,5	105	30,0	31,6	105	0	0	25,0	25,2	101	5,0	5,2	104
25,0 y 5,0		30,0	29,8	99	30,0	30,3	101	0	0	25,0	25,7	103	5,0	4,6	92
25,0 y 5,0		30,0	29,3	98	30,0	29,8	99	0	0	25,0	25,4	102	5,0	4,4	88
25,0 y 5,0		30,0	30,5	102	30,0	30,2	101	0	0,3	25,0	25,0	100	5,0	5,2	104
25,0 y 5,0		30,0	30,9	103	30,0	31,0	103	0	0	25,0	25,8	103	5,0	5,2	104
Promedio	-	30,4	101	-	30,4	101	-	0,2	-	25,1	100	-	5,1	103	
Desv. Est.	-	0,8	2,6	-	0,7	2,3	-	0,3	-	0,6	2,5	-	0,5	9,6	
0 y 5,0	5,0	5,2	105	5,0	5,0	100	0	0,2	0	N.A.	N.A.	5,0	5,2	105	
0 y 5,0	5,0	5,3	106	5,0	4,7	94	0	0,6	0	N.A.	N.A.	5,0	4,4	88	
0 y 5,0	5,0	5,0	100	5,0	5,2	104	0	0	0	N.A.	N.A.	5,0	4,7	94	
0 y 5,0	5,0	4,8	96	5,0	4,6	93	0	0,1	0	N.A.	N.A.	5,0	4,4	88	
0 y 5,0	5,0	5,1	102	5,0	4,8	96	0	0,3	0	N.A.	N.A.	5,0	4,6	92	
0 y 5,0	5,0	5,9	118	5,0	5,8	116	0	0,1	0	N.A.	N.A.	5,0	5,9	117	
0 y 5,0	5,0	4,9	98	5,0	5,1	102	0	0	0	N.A.	N.A.	5,0	4,8	96	
Promedio	-	5,2	104	-	5,0	101	-	0,2	-	N.A.	N.A.	-	4,9	97	
Desv. Est.	-	0,4	7,3	-	0,4	7,9	-	0,2	-	N.A.	N.A.	-	0,5	10,5	

N.A.: No aplica. Incertidumbre: ± 0,1 µg/L. L.D: 0,1 µg/L, L.C: 0,2 µg/L.

Cuadro XV. Resultados de las recuperaciones de arsénico total, arsénico soluble, As(III) y As(V) efectuadas con agua sintética en el laboratorio (continuación).

Mezcla	As total ±0,1 µg/L			As soluble (±0,1µg/L)			As particulado (±0,1µg/L)		As(V) (±0,1µg/L)			As(III) (±0,1µg/L)			
	As(V)/As(II) (µg/L)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)
5,0 y 0		5,0	4,6	92	5,0	5,2	103	0	0	5,0	4,5	89	0	N.A.	N.A.
5,0 y 0		5,0	4,9	98	5,0	5,1	102	0	0	5,0	5,0	100	0	N.A.	N.A.
5,0 y 0		5,0	5,2	104	5,0	5,2	104	0	0	5,0	5,2	104	0	N.A.	N.A.
5,0 y 0		5,0	4,8	96	5,0	4,7	94	0	0,1	5,0	4,5	90	0	N.A.	N.A.
5,0 y 0		5,0	5,3	106	5,0	5,3	106	0	0	5,0	5,0	100	0	N.A.	N.A.
5,0 y 0		5,0	5,1	102	5,0	5,0	100	0	0,1	5,0	5,0	100	0	N.A.	N.A.
5,0 y 0		5,0	4,7	94	5,0	4,6	92	0	0,1	5,0	4,7	94	0	N.A.	N.A.
Promedio	-	4,9	99	-	5,0	100	-	0,04	-	4,8	97	-	N.A.	N.A.	
Desv. Est.	-	0,3	5,3	-	0,3	5,3	-	0,05	-	0,3	5,7	-	N.A.	N.A.	
50,0 y 5,0		55,0	55,9	101	55,0	55,3	100	0	0	50	50,7	101	5,0	4,6	92
50,0 y 5,0		55,0	56,5	103	55,0	55,0	100	0	0	50	50,0	100	5,0	5,0	100
50,0 y 5,0		55,0	56,1	102	55,0	55,8	101	0	0	50	50,5	101	5,0	5,3	106
50,0 y 5,0		55,0	55,9	102	55,0	55,6	101	0	0	50	49,9	99	5,0	5,7	114
50,0 y 5,0		55,0	56,1	102	55,0	56,2	102	0	0	50	51,1	102	5,0	5,1	102
50,0 y 5,0		55,0	54,5	99	55,0	54,8	99	0	0,2	50	49,7	99	5,0	5,1	102
50,0 y 5,0		55,0	55,1	100	55,0	55,5	100	0	0	50	49,6	99	5,0	5,9	118
Promedio	-	55,7	101	-	55,5	101	-	0,03	-	50,2	100	-	5,2	105	
Desv. Est.	-	0,7	1,2	-	0,5	0,9	-	0,07	-	0,6	1,1	-	0,4	8,8	

N.A.: No aplica. Incertidumbre: ±0,1 µg/L. L.D: 0,1 µg/L, L.C: 0,2 µg/L.

Cuadro XV. Resultados de las recuperaciones de arsénico total, arsénico soluble, As(III) y As(V) efectuadas con agua sintética en el laboratorio (continuación)

Mezcla	As total (±0,1µg/L)			As soluble (±0,1 µg/L)			As particulado (±0,1 µg/L)		As(V) (±0,1 µg/L)			As(III) (±0,1 µg/L)			
	As(V) / As(III) (µg/L)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)
25,0 y 25,0		50,0	49,8	99	50,0	49,5	99	0	0,5	25,0	24,0	96	25,0	25,5	102
25,0 y 25,0		50,0	49,2	98	50,0	49,2	98	0	0,8	25,0	24,3	97	25,0	24,9	99
25,0 y 25,0		50,0	50,0	100	50,0	50,0	100	0	0,0	25,0	24,1	96	25,0	25,9	103
25,0 y 25,0		50,0	49,8	99	50,0	49,5	99	0	0,5	25,0	24,6	98	25,0	24,9	99
25,0 y 25,0		50,0	49,6	99	50,0	49,9	99	0	0,1	25,0	26,1	104	25,0	23,8	95
25,0 y 25,0		50,0	50,5	101	50,0	49,6	99	0	0,4	25,0	25,3	101	25,0	24,3	97
25,0 y 25,0		50,0	48,9	98	50,0	49,2	98	0	0,8	25,0	24,8	99	25,0	24,4	97
Promedio	-	49,7	99	-	49,6	99	-	0,4	-	24,7	99	-	24,8	99	
Desv. Est.	-	0,5	1,0	-	0,3	0,6	-	0,3	-	0,7	3,0	-	0,7	2,9	
50,0 y 0		50,0	50,0	100	50,0	49,0	98	0	1,0	50,0	49,0	98	0	N.A.	N.A.
50,0 y 0		50,0	51,0	102	50,0	50,8	102	0	0	50,0	50,8	102	0	N.A.	N.A.
50,0 y 0		50,0	49,3	98	50,0	50,2	100	0	0	50,0	50,0	100	0	N.A.	N.A.
50,0 y 0		50,0	50,2	100	50,0	50,1	100	0	0	50,0	49,7	99	0	N.A.	N.A.
50,0 y 0		50,0	49,8	99	50,0	49,5	99	0	0,5	50,0	50,2	100	0	N.A.	N.A.
50,0 y 0		50,0	50,5	101	50,0	50,1	100	0	0	50,0	50,0	100	0	N.A.	N.A.
50,0 y 0		50,0	50,2	100	50,0	50,4	101	0	0	50,0	49,8	99	0	N.A.	N.A.
Promedio	-	50,1	100	-	50,0	100	-	0,2	-	49,9	100	-	N.A.	N.A.	
Desv. Est.	-	0,5	1,1	-	0,6	1,2	-	0,4	-	0,5	1,1	-	N.A.	N.A.	

N.A.: No aplica. Incertidumbre: ±0,1 µg/L. L.D: 0,1 µg/L, L.C: 0,2 µg/L.

Cuadro XV. Resultados de las recuperaciones de arsénico total, arsénico soluble, As(III) y As(V) efectuadas con agua sintética en el laboratorio (continuación)

Mezcla	As total (±0,1 µg/L)			As soluble (±0,1 µg/L)			As particulado (±0,1 µg/L)		As(V) (±0,1 µg/L)			As(III) (±0,1 µg/L)			
	As(V) / As(III) (µg/L)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)
0 y 50,0		50,0	48,9	98	50,0	48,7	97	0	1,3	0	0	N.A.	50,0	48,7	97
0 y 50,0		50,0	50,8	102	50,0	49,5	99	0	0,5	0	0	N.A.	50,0	49,5	99
0 y 50,0		50,0	48,8	98	50,0	48,8	98	0	1,2	0	0,4	N.A.	50,0	48,4	97
0 y 50,0		50,0	49,1	98	50,0	49,5	99	0	0,5	0	0	N.A.	50,0	49,3	98
0 y 50,0		50,0	51,1	102	50,0	50,7	101	0	0	0	0	N.A.	50,0	50,8	102
0 y 50,0		50,0	50,5	101	50,0	50,6	101	0	0	0	0,2	N.A.	50,0	50,4	101
0 y 50,0		50,0	49,7	99	50,0	50,0	100	0	0	0	0,2	N.A.	50,0	49,8	99
Promedio	-	49,8	99	-	49,7	99	-	0,5	-	0,1	N.A.	-	49,6	99	
Desv. Est.	-	1,0	1,9	-	0,8	1,6	-	0,6	-	0,2	N.A.	-	0,9	1,7	
25,0 y 0		25,0	25,6	102	25,0	25,2	99	0	0	25,0	25,0	100	0	N.A.	N.A.
25,0 y 0		25,0	25,3	101	25,0	25,2	99	0	0	25,0	25,1	100	0	N.A.	N.A.
25,0 y 0		25,0	25,2	101	25,0	25,0	100	0	0	25,0	24,8	99	0	N.A.	N.A.
25,0 y 0		25,0	24,2	97	25,0	24,5	102	0	0	25,0	24,4	98	0	N.A.	N.A.
25,0 y 0		25,0	23,9	96	25,0	24,3	103	0	0	25,0	24,4	98	0	N.A.	N.A.
25,0 y 0		25,0	24,8	99	25,0	24,9	100	0	0	25,0	25,2	101	0	N.A.	N.A.
25,0 y 0		25,0	25,1	100	25,0	25,3	99	0	0,3	25,0	25,3	101	0	N.A.	N.A.
Promedio	-	24,9	99	-	24,9	100	-	0	-	24,9	99	-	N.A.	N.A.	
Desv. Est.	-	0,6	2,5	-	0,4	1,5	-	0,1	-	0,4	1,5	-	N.A.	N.A.	

N.A.: No aplica. Incertidumbre: ±0,1 µg/L. L.D: 0,1 µg/L, L.C: 0,2 µg/L.

Cuadro XV. Resultados de las recuperaciones de arsénico total, arsénico soluble, As(III) y As(V) efectuadas con agua sintética en el laboratorio (continuación)

Mezcla	As total (±0,1 µg/L)			As soluble (±0,1 µg/L)			As particulado (±0,1 µg/L)		As(V) (±0,1 µg/L)			As(III) (±0,1 µg/L)			
	As(V) / As(III) (µg/L)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor Teórico	Valor Exp.	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)	Valor teórico	Valor Exp.	Recuperación (%)
5,0 y 50,0		55,0	54,6	99	55,0	55,5	101	0	0	5,0	4,9	98	50,0	50,6	101
5,0 y 50,0		55,0	56,1	102	55,0	54,3	99	0	1,8	5,0	4,5	90	50,0	49,8	99
5,0 y 50,0		55,0	55,5	101	55,0	56,1	102	0	0	5,0	4,6	92	50,0	51,5	103
5,0 y 50,0		55,0	56,4	103	55,0	55,9	102	0	0,5	5,0	5,2	104	50,0	50,7	101
5,0 y 50,0		55,0	55,6	101	55,0	56,1	102	0	0	5,0	6,1	122	50,0	50,0	100
5,0 y 50,0		55,0	53,9	98	55,0	54,5	99	0	0	5,0	4,7	94	50,0	49,8	99
5,0 y 50,0		55,0	53,9	98	55,0	54,5	99	0	0	5,0	6,0	120	50,0	48,5	97
Promedio	-	55,1	100		-	55,3	100	-	0,3	-	5,1	103	-	50,1	100
Desv. Est.	-	1,0	1,9		-	0,8	1,5	-	0,7	-	0,7	13,2	-	0,9	1,9
5,0 y 25,0		30,0	31,2	120	30,0	30,9	99	0	0,3	5,0	4,4	88	25,0	26,5	106
5,0 y 25,0		30,0	29,8	99	30,0	30,5	102	0	0,7	5,0	5,1	102	25,0	25,4	102
5,0 y 25,0		30,0	29,6	99	30,0	29,7	100	0	0,1	5,0	4,7	94	25,0	25,0	100
5,0 y 25,0		30,0	30,6	102	30,0	29,3	96	0	0	5,0	4,8	96	25,0	24,5	98
5,0 y 25,0		30,0	31,1	104	30,0	30,2	97	0	0	5,0	5,1	102	25,0	25,1	100
5,0 y 25,0		30,0	30,7	102	30,0	30,5	99	0	0	5,0	4,7	94	25,0	25,8	103
5,0 y 25,0		30,0	29,5	98	30,0	30,7	104	0	1,2	5,0	5,0	100	25,0	25,7	103
Promedio	-	30,4	104		-	30,3	99	-	0,3	-	4,8	97	-	25,4	102
Desv. Est.	-	0,7	7,6		-	0,6	2,9	-	0,5	-	0,3	5,1	-	0,6	2,6

N.A.: No aplica. Incertidumbre: ±0,1 µg/L. L.D: 0,1 µg/L, L.C: 0,2 µg/L.

Cuadro XVI. Resumen de los datos de promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de las recuperaciones de las distintas mezclas de As(III) y As(V) para la optimización de la columna de intercambio aniónico.

Mezcla	Recuperación As total			Recuperación As soluble			Recuperación As(V)			Recuperación As(III)			
	As(V) / As(III) (µg/L)	\bar{X}	Desv.Est. promedio	C.V promedio (%)	\bar{X}	Desv. Est. promedio	C.V promedio (%)	\bar{X}	Desv. Est. promedio	C.V promedio (%)	\bar{X}	Desv. Est. promedio	C.V promedio (%)
25,0 y 5,0		101	2,6	2,6	101	2,3	2,3	100	2,5	2,5	103	9,6	9,3
0 y 5		104	7,3	7,0	101	7,9	7,8	N.A.	N.A.	N.A.	97	10,5	10,8
5,0 y 0		99	5,3	5,4	100	5,3	5,3	97	5,7	5,9	N.A.	N.A.	N.A.
50,0 y 5,0		101	1,2	1,2	101	0,9	0,9	100	1,1	1,1	105	8,8	8,4
25,0 y 25,0		99	1,0	1,0	99	0,6	0,6	99	3,0	3,0	99	2,9	2,9
50,0 y 0		100	1,1	1,1	100	1,2	1,2	100	1,1	1,1	N.A.	N.A.	N.A.
0 y 50,0		99	1,9	1,9	99	1,6	1,6	N.A.	N.A.	N.A.	99	1,7	1,7
25,0 y 0		99	2,5	2,5	100	1,5	1,5	99	1,5	1,5	N.A.	N.A.	N.A.
5,0 y 50,0		100	1,9	1,9	100	1,5	1,5	103	13,2	12,8	100	1,9	1,9
5,0 y 25,0		104	7,6	7,3	99	2,9	2,9	97	5,1	5,3	102	2,6	2,5

N.A.: No aplica

Las recuperaciones de arsénico total se encuentran entre el 99 % y el 104 %, la desviación estándar no supera los 7,6 µg/L y los coeficientes de variación (C.V) entre 1,1 % y 7,3 %. Las recuperaciones de arsénico soluble oscilan entre el 99 % y 101 % con desviaciones estándar inferiores a 7,9 µg/L y C.V inferiores al 7,8 %.

Respecto a las recuperaciones de As(V) en las distintas mezclas, sólo la mezcla de 5,0 µg/L en As(V) y 50,0 µg/L en As(III) presenta la mayor dispersión en las recuperaciones de As(V) obteniéndose un C.V. de 12,8 %, sin embargo el promedio de dichas recuperaciones fue de 103 %. Las otras recuperaciones de As(V) en las otras mezclas estuvo entre el 97 % y 103 % con C.V. entre 1,1 % y 5,7 %.

En el caso de las recuperaciones de As(III), las mezclas de As(V)/As(III) de: 25 µg/L y 5 µg/L, 0 y 5,0 µg/L, 50,0 µg/L y 5,0 µg/L son las que presentan mayor dispersión (C.V: 9,3 %, 10,8 % y 8,4 % respectivamente). Para el caso de estas tres mezclas la concentración de arsenito es baja (5,0 µg/L de As(III) en las tres mezclas. La variación puede deberse a que en el proceso de filtración y separación se oxide parte del arsenito y por ende se tengan recuperaciones tan variables (entre 88 % y 117 %). Cuando la concentración de arsenito en las mezclas fue mayor (25,0 µg/L o 50,0 µg/L), las recuperaciones estuvieron entre 99 % y 102 % con una dispersión menor (C.V. entre 1,7 % y 2,9 %). De forma general, la incertidumbre del método afectará mucho más a las concentraciones más bajas respecto a las más altas.

4.3. Resultados del muestreo en los pozos de las plantas de remoción de arsénico

4.3.1. Resultados de la concentración de arsénico total en los pozos

El monitoreo de la concentración de arsénico total en los pozos de las seis plantas para el presente estudio se efectuó desde el mes de setiembre del 2014 y hasta noviembre del 2015. En el cuadro XVII se presentan los resultados de arsénico total de setiembre a diciembre de 2014. Este periodo no comprende todavía las giras de muestreo para el análisis de arsénico soluble, particulado, arsenito y arseniato.

Cuadro XVII. Concentración de arsénico total en los pozos de las plantas de remoción de arsénico de setiembre de 2014 a diciembre de 2014.

Pozo	Setiembre 2014 (±0,1 µg/L)	Noviembre 2014 (±0,1 µg/L)	Diciembre 2014 (±0,1 µg/L)
Bebedero	17,0	17,9	16,1
Montenegro y Agua Caliente	16,0	15,5	*
Quintas Don Miguel	16,0	20,6	*
Falconiana	22,0	21,5	20,6
Santa Cecilia	15,0	15,1	*
Cristo Rey	16,0	16,8	*

*El LNA no realizó los muestreos en dichos meses. Incertidumbre: ±0,1 µg/L. L.D: 0,1 µg/L, L.C: 0,2 µg/L.

En los cuadros XVIII y XIX se presentan los resultados de las concentraciones de arsénico total, para la época seca y lluviosa.

Cuadro XVIII. Resultados de la concentración de arsénico total promedio para los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico de febrero del 2015 a mayo de 2015 (época seca).

Mes de muestreo	Primera gira Febrero				Segunda gira Marzo				Tercera gira Abril				Cuarta gira Mayo			
	Concentración As total ($\pm 0,1 \mu\text{g/L}$)															
Pozo	As total ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As total ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As total ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As total ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)
Bebedero	16,5	16,3	16,4	0,1	15,7	15,9	15,8	0,1	16,0	15,9	16,0	0,1	14,2	14,2	14,2	0,0
Montenegro y Agua Caliente	15,2	15,8	15,5	0,4	15,1	15,2	15,1	0,1	15,3	15,7	15,5	0,3	13,4	13,8	13,6	0,3
Falconiana	21,4	21,5	21,5	0,1	23,2	24,1	23,7	0,6	21,9	21,7	21,8	0,1	19,0	20,2	19,6	0,8
Quintas Don Miguel	44,3	45,8	45,1	1,1	43,5	44,9	44,2	1,0	45,9	48,1	47,0	1,6	*	*	*	*
Santa Cecilia	15,6	14,8	15,2	0,6	14,8	14,1	14,5	0,5	14,8	14,8	14,8	0	15,5	14,8	15,2	0,5
Cristo Rey	16,3	17,1	16,7	0,6	16,6	16,1	16,4	0,4	16,2	16,5	16,4	0,2	16,5	17,4	17,0	0,6

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico).

Incertidumbre: $\pm 0,1 \mu\text{g/L}$. L.D: $0,1 \mu\text{g/L}$, L.C: $0,2 \mu\text{g/L}$.

Cuadro XIX. Resultados de la concentración de arsénico total para los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico de agosto del 2015 a noviembre de 2015.

Mes de muestreo	Quinta gira Agosto				Sexta gira Setiembre				Sétima gira Octubre				Octava gira Noviembre			
Concentración As total ($\pm 0,1 \mu\text{g/L}$)																
Pozo	As total ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As total ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As total ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As total ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)
Bebedero	13,9	13,0	13,5	0,6	13,9	14,3	14,1	0,3	12,4	13,2	12,8	0,6	15,0	13,9	14,5	0,8
Montenegro y Agua Caliente	15,2	14,7	15,0	0,4	14,8	14,6	14,7	0,1	14,9	14,1	14,5	0,6	*	*	*	*
Falconiana	21,3	21,0	21,2	0,2	22,0	23,0	22,5	0,7	20,4	20,3	20,4	0,1	18,9	19,4	19,2	0,4
Quintas Don Miguel	45,1	47,8	46,5	1,9	45,0	44,3	44,7	0,5	36,6	35,4	36,0	0,8	18,4	18,9	18,7	0,4
Santa Cecilia	14,3	13,8	14,1	0,4	14,9	15,6	15,25	0,5	13,1	13,0	13,1	0,1	14,9	15,0	15,0	0,1
Cristo Rey	*	*	*	*	17,8	17,9	17,85	0,1	15,0	14,3	14,7	0,5	15,6	15,6	15,6	0

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico).

Incertidumbre: $\pm 0,1 \mu\text{g/L}$. L.D: $0,1 \mu\text{g/L}$, L.C: $0,2 \mu\text{g/L}$.

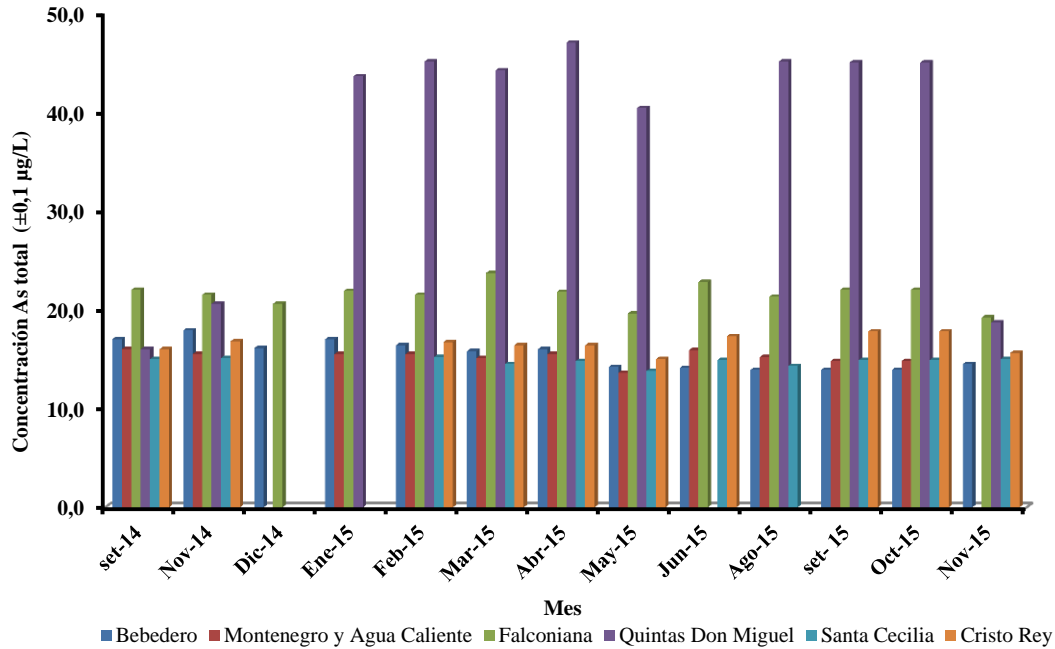


Figura 25. Concentración de arsénico total en las seis plantas de remoción de arsénico de setiembre del 2014 a noviembre del 2015.

Según los cuadros XVIII y XIX, la concentración de arsénico total de los pozos en cinco de las plantas (Bebedero, Montenegro y Agua Caliente, Falconiana, Santa Cecilia y Cristo Rey) oscilaron en el ámbito de $(13,1 \pm 0,1) \mu\text{g/L}$ y $(23,7 \pm 0,1) \mu\text{g/L}$. El pozo de Quintas Don Miguel es el que presentó una mayor concentración de arsénico total. Cuando la planta entró en operación en octubre del 2014, la concentración de arsénico estuvo entre $(16,0 \pm 0,1) \mu\text{g/L}$ en el mes de setiembre y $(20,6 \pm 0,1) \mu\text{g/L}$ en el mes de octubre, según análisis efectuados por el LNA. Sin embargo, los resultados correspondientes al mes de enero del 2015 indicaron que la concentración de arsénico en el pozo de Quintas Don Miguel aumentó un 47,2 % pues en dicho mes el LNA cuantificó $(43,6 \pm 0,1) \mu\text{g/L}$ de arsénico total.

En ese mismo mes la concentración de arsénico total del agua tratada en la planta de Quintas Don Miguel fue de $(16,2 \pm 0,1) \mu\text{g/L}$, siendo la primera planta donde se saturó el medio adsorbente, presentándose inconvenientes en la remoción efectiva del arsénico. Para el mes de octubre del 2015 la concentración en dicho pozo bajó a $(36,6 \pm 0,1) \mu\text{g/L}$ y en el mes de noviembre la concentración de arsénico del pozo continuó descendiendo hasta los $(19,2 \pm 0,1) \mu\text{g/L}$ regresando a una concentración inicial muy similar cuando la planta entró en operación.

La población de esa zona debió ser abastecida con agua mediante camiones cisterna, mientras se tomaban las acciones correctivas pertinentes. Actualmente, se espera la interconexión de este pozo con el proyecto de Montaña de Agua en La Fortuna de Bagaces, con el fin de disminuir la concentración de arsénico en dicho sector mediante dilución.

Para el caso de la planta de Falconiana, en el mes de agosto de 2015 la remoción de arsénico ya no era efectiva y para setiembre de 2015, Bebedero, Montenegro y Agua Caliente presentaron el mismo inconveniente, por lo que se debió cambiar el medio adsorbente en los filtros de dichas plantas.

4.3.2. Resultados de arsénico soluble y particulado en los pozos

La separación del arsénico soluble o disuelto y el arsénico relacionado con material en suspensión (particulado) se efectuó mediante una filtración con un filtro de 0,45 μm . El arsénico retenido en el filtro corresponde al coloidal o precipitado y el que permanece en disolución se denomina arsénico disuelto. En la literatura se indica que no existe un método ideal para remover material particulado del agua, sin embargo, el empleo de estos filtros comerciales de un único uso, son ampliamente utilizados pues son de fácil adquisición y además, no introducen contaminación a la muestra (McCleskey *et al.*, 2004).

Dicha filtración también se efectúa con el fin de retirar turbiedad e impurezas que puedan afectar el desempeño de la resina y pueden obstruir los pequeños sitios de intercambio en el proceso de intercambio iónico.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para el arsénico soluble y particulado en los pozos de los seis acueductos en estudio.

Cuadro XX. Resultados de la concentración de arsénico soluble empleando filtro de 0,45 µm en los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico ubicadas en Bagaces, Cañas y Los Chiles para los muestreos correspondientes a la época seca (febrero a mayo del 2015).

Mes de muestreo	Primera gira Febrero				Segunda gira Marzo				Tercera gira Abril				Cuarta gira Mayo			
Concentración As soluble ($\pm 0,1 \mu\text{g/L}$)																
Pozo	As Soluble ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As soluble ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As soluble ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As soluble ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)
Bebedero	16,7	16,7	16,7	0	16,0	16,1	16,1	0	16,5	16,2	16,3	0,2	14,3	15,1	14,7	0,6
Montenegro y Agua Caliente	16,1	15,3	15,7	0,6	15,7	15,0	15,4	0,5	15,1	15,5	15,3	0,3	13,4	14,2	13,8	0,6
Falconiana	22,4	22,4	22,4	0	21,7	22,7	22,2	0,7	21,2	20,9	21,0	0,2	18,9	19,2	19,1	0,2
Quintas Don Miguel	47,3	47,3	47,3	0	45,5	44,8	45,2	0,5	46,2	45,8	46,0	0,3	*	*	*	*
Santa Cecilia	14,4	14,7	14,6	0,2	14,5	14,2	14,4	0,2	14,8	14,4	14,6	0,3	14,8	14,4	14,6	0,3
Cristo Rey	16,7	16,7	16,7	0	16,6	15,9	16,3	0,5	15,8	15,9	15,9	0,1	15,9	14,9	15,4	0,7

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico).

Incertidumbre: $\pm 0,1 \mu\text{g/L}$. L.D: $0,1 \mu\text{g/L}$, L.C: $0,2 \mu\text{g/L}$.

Cuadro XXI. Resultados de la concentración de arsénico particulado empleando filtro de 0,45 µm en los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico ubicadas en Bagaces, Cañas y Los Chiles para los muestreos correspondientes a la época seca (febrero a mayo de 2015).

Mes de muestreo	Primera gira Febrero				Segunda gira Marzo				Tercera gira Abril				Cuarta gira Mayo			
Concentración As particulado ($\pm 0,1 \mu\text{g/L}$)																
Pozo	As particulado ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As particulado ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As particulado ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As particulado ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)
Bebedero	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-
Montenegro y Agua Caliente	N.D.	0,5	0,3	0,4	N.D.	L.C	L.D.	-	L.C.	L.C	L.C.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-
Falconiana	N.D.	N.D.	N.D.	-	1,5	1,4	1,5	0,1	0,7	0,9	0,8	0,1	D.	1,0	0,6	0,6
Quintas Don Miguel	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	L.D.	L.D.	-	N.D.	2,3	1,2	1,6	*	*	*	*
Santa Cecilia	1,2	L.D.	0,7	0,8	0,3	N.D.	0,2	0,2	N.D.	0,4	L.C.	0,3	0,7	0,4	0,6	0,2
Cristo Rey	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	0,2	D.	0,1	0,4	0,6	0,5	0,1	0,6	2,5	1,6	1,3

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico).

Incertidumbre: $\pm 0,1 \mu\text{g/L}$. L.D: $0,1 \mu\text{g/L}$, L.C: $0,2 \mu\text{g/L}$. N.D.: No detectable.

Cuadro XXII. Resultados de la concentración de arsénico soluble empleando filtro de 0,45 µm en los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico ubicadas en Bagaces, Cañas y Los Chiles para los muestreos correspondientes a la época lluviosa (agosto a noviembre de 2015).

Mes de muestreo	Quinta gira Agosto				Sexta gira Setiembre				Sétima gira Octubre				Octava gira Noviembre			
Concentración As soluble ($\pm 0,1 \mu\text{g/L}$)																
Pozo	As Soluble ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As soluble ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As soluble ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As soluble ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)
Bebedero	13,6	12,8	13,2	0,6	14,8	15,8	15,3	0,7	13,2	13,8	13,5	0,4	14,5	13,4	14,0	0,8
Montenegro y Agua Caliente	15,1	14,8	14,9	0,2	15,3	15,5	15,4	0,1	14,2	14,7	14,5	0,4	*	*	*	*
Falconiana	21,5	21,5	21,5	0	22,4	23,7	23,1	0,9	20,3	20,3	20,3	0	17,7	18,2	18,0	0,4
Quintas Don Miguel	44,8	47,2	46,0	1,7	45,0	45,8	45,4	0,6	36,5	35,5	36,0	0,7	18,2	18,9	18,6	0,5
Santa Cecilia	14,2	14,2	14,2	0	15,5	14,7	15,1	0,6	14,2	13,6	13,9	0,4	13,2	14,9	14,1	1,2
Cristo Rey	*	*	*	*	17,9	17,7	17,8	0,1	14,6	15,0	14,8	0,3	13,8	14,7	14,3	0,6

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico).

Incertidumbre: $\pm 0,1 \mu\text{g/L}$. L.D: $0,1 \mu\text{g/L}$, L.C: $0,2 \mu\text{g/L}$.

Cuadro XXIII. Resultados de la concentración de arsénico particulado empleando filtro de 0,45 µm en los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico ubicadas en Bagaces, Cañas y Los Chiles para el muestreo correspondiente a la época lluviosa (agosto a noviembre de 2015).

Mes de muestreo	Quinta gira Agosto				Sexta gira Setiembre				Sétima gira Octubre				Octava gira Noviembre			
	Concentración As particulado ($\pm 0,1 \mu\text{g/L}$)															
Pozo	As particulado ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As particulado ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As particulado ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As particulado ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)
Bebedero	0,3	0,2	0,3	0,1	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	0,5	0,5	0,5	0
Montenegro y Agua Caliente	L.D.	N.D.	L.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	*	*	*	*
Falconiana	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	0,7	N.D.	0,4	0,9	1,2	1,2	1,2	0
Quintas Don Miguel	0,3	0,6	0,5	0,2	N.D.	N.D.	N.D.	-	L.D.	N.D.	L.D.	-	0,2	N.D.	D.	0,1
Santa Cecilia	L.D.	N.D.	L.D.	-	N.D.	0,9	0,5	0,6	1,1	N.D.	0,6	0,8	1,7	L.D.	0,9	1,1
Cristo Rey	*	*	*	*	N.D.	0,2	L.D.	0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,8	0,9	1,4	0,6

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico).

Incertidumbre: $\pm 0,1 \mu\text{g/L}$. L.D: $0,1 \mu\text{g/L}$, L.C: $0,2 \mu\text{g/L}$. N.D.: No detectable.

Como lo indica Litter y colaboradores (Litter *et al.*, 2009), el filtrado de la muestra se debe efectuar antes de adicionar el ácido sulfúrico al 5 % empleado como preservante y debe realizarse bajo presión positiva, con el fin de evitar la perturbación del medio y adicionarse oxígeno a la muestra de agua modificándose la distribución original de arsenito y arseniato.

Algunos autores recomiendan el uso de filtros de menor tamaño de poro (entre 0,1 μm y 0,2 μm) pues son efectivos en la reducción de la población microbiana y a su vez, retienen partículas coloidales como los oxihidróxidos de hierro (FeOOH) que pueden actuar como posibles adsorbentes de arsénico (Hsieh y Jiang, 2012). Sin embargo, mucha de la literatura consultada, indica que el empleo de filtros de 0,45 μm pueden emplearse para la filtración de arsénico particulado (Sorg *et al.*, 2014).

De acuerdo a los resultados obtenidos para la época seca, la concentración de arsénico particulado promedio es no detectable en el pozo de Bebedero en las giras que comprendían dicho periodo. En los otros cinco pozos, la concentración promedio de arsénico particulado osciló entre la concentración no detectable hasta $(1,6\pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$. El pozo con mayor concentración de arsénico particulado fue Falconiana con $(1,5\pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$ en el mes de marzo seguido de Quintas Don Miguel con $(1,2\pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$ en el mes de abril.

En época lluviosa, fue posible cuantificar en el pozo de Bebedero arsénico particulado ($(0,3\pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$) en el mes de agosto y $(0,5\pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$ para el mes de noviembre, mientras que en setiembre y octubre la concentración fue no detectable). En los restantes pozos, la concentración promedio de arsénico estuvo entre la concentración no detectable hasta $(1,4\pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$ y las desviaciones estándar no superan los 0,8 $\mu\text{g/L}$. Los pozos con mayor concentración de arsénico particulado promedio en la época lluviosa (específicamente en el mes de noviembre) fueron Cristo Rey con $(1,4\pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$ y nuevamente Falconiana con $(1,2\pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$.

En el cuadro XXIV se muestra que las concentraciones de arsénico particulado no superaron el 9,0% de las concentraciones de arsénico total.

Cuadro XXIV. Porcentaje de arsénico total presente como arsénico particulado en los pozos de las plantas de remoción de arsénico.

As total como As particulado (%)								
Pozo / mes	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Agosto	Setiembre	Octubre	Noviembre
Bebedero	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2,2	N.D.	N.D.	3,4
Montenegro y Agua Caliente	2,0	0,6	1,3	N.D.	0,7	N.D.	N.D.	-
Falconiana	N.D.	6,3	3,6	2,8	N.D.	N.D.	2,0	6,3
Quintas Don Miguel	N.D.	N.D.	2,5	-	0,9	N.D.	0,3	0,5
Santa Cecilia	4,6	1,3	1,3	3,6	0,4	3,2	4,6	6,0
Cristo Rey	N.D.	N.D.	3,0	9,0	-	0,6	N.D.	8,7

Cuadro XXV. Porcentaje de arsénico total presente como arsénico soluble en los pozos de las plantas de remoción de arsénico.

As total como As soluble (%)								
Pozo / mes	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Agosto	Setiembre	Octubre	Noviembre
Bebedero	100	100	100	100	97,8	100	100	96,6
Montenegro y Agua Caliente	98,0	99,4	98,7	100	99,3	100	100	-
Falconiana	100	93,7	96,4	97,2	100	100	100	93,7
Quintas Don Miguel	100	100	97,5	-	99,0	100	100	99,5
Santa Cecilia	95,4	98,7	98,7	96,4	99,6	96,8	96,8	94,0
Cristo Rey	100	100	97,0	91,0	-	99,4	99,4	91,1

Con respecto al arsénico soluble promedio, que se cuantificó en el agua filtrada en la botella B, como promedio de dos réplicas, se observó que en repetidas ocasiones el dato obtenido para el arsénico soluble supera la concentración de arsénico total, (presente en la botella A). Esta diferencia se puede atribuir a la repetibilidad en la lectura de las muestras en el EM-PAI.

Se descarta la posibilidad de contaminación de la muestra en el empleo de los filtros y jeringas, ya que estos fueron utilizados una única vez y se enjuagaban con el agua de estudio. Para estos casos, se consideró no detectable la concentración de arsénico particulado. El porcentaje de arsénico soluble se encuentra entre el 93,7 % y el 100 % del arsénico total presente.

Desde el punto de vista económico, este procedimiento de filtración aumenta los costos del análisis pues se debe analizar el arsénico soluble y no sólo el total o el tratado en la columna cromatográfica, sin embargo, provee información más completa sobre el tipo de arsénico presente en el agua (Sorg *et al.*, 2014).

Sería interesante lograr cuantificar el arsénico particulado retenido en el filtro de 0,45 μm , secando el filtro y calcinando materia orgánica posiblemente presente, con el fin de corroborar la concentración de arsénico particulado. Para el caso de esta investigación, sólo era de interés trabajar con la fracción soluble del arsénico donde está presente el As(III) y el As(V).

A continuación se representa de manera gráfica los resultados de las concentraciones de arsénico total, soluble y particulado por pozo.

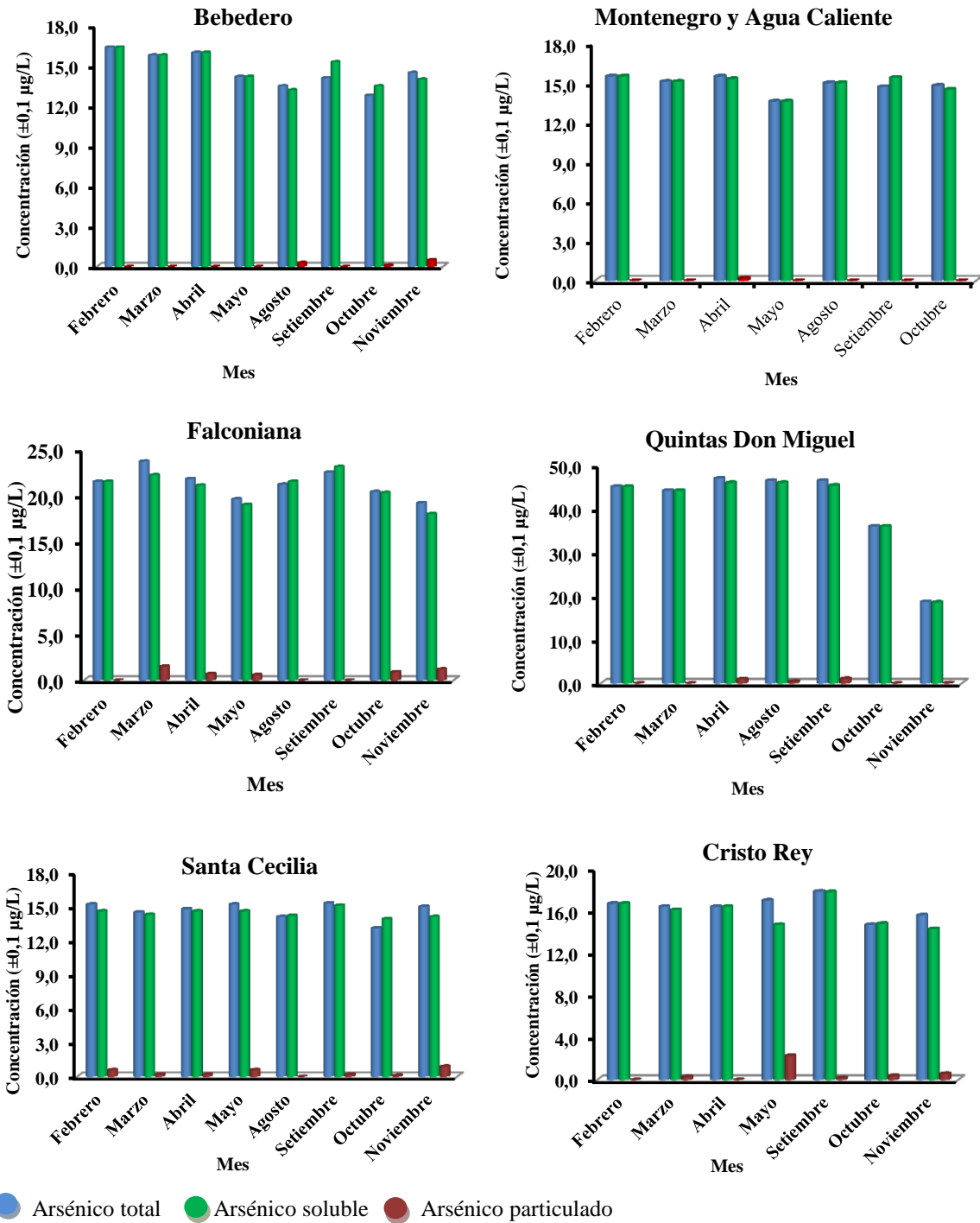


Figura 26. Concentraciones promedio de arsénico total, arsénico soluble y arsénico particulado a partir de las muestras de agua Ay B recolectadas.

En la figura 27 se comparan los resultados del arsénico total y el arsénico soluble. Estos presentan una función identidad donde la pendiente se acerca a uno y el intercepto a cero (cuadro XXVI), lo que indica, de acuerdo a Miller y Miller (Miller y Miller, 2002) que no hay diferencia significativa entre los resultados, lo que implica que la mayor parte del arsénico total está presente como arsénico soluble y muy poco arsénico está asociado con partículas (anexo7.2).

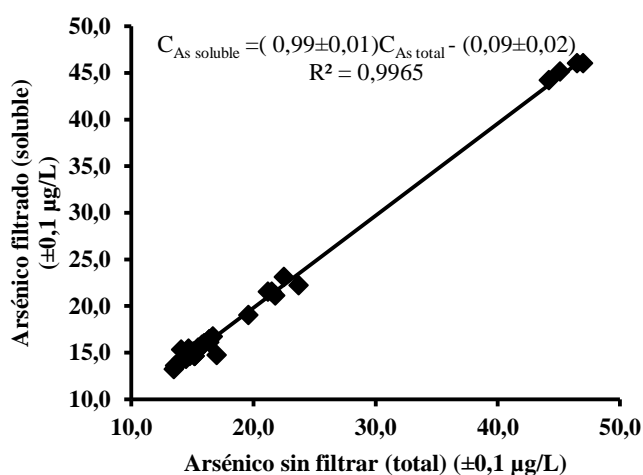


Figura 27. Relación entre la concentración de arsénico sin filtrar y la concentración de arsénico filtrado en los pozos de los acueductos.

Cuadro XXVI. Cálculo de los límites de confianza de la pendiente e intercepto del gráfico de arsénico soluble versus arsénico total.

	Límite inferior al 95%	Límite superior al 95%
Pendiente (m)	0,9	1,0
Intercepto (b)	-0,4	0,6

Por lo tanto, la concentración de arsénico particulado es muy baja en todos los pozos respecto a la concentración de arsénico total presente, prevaleciendo el arsénico soluble sobre el particulado.

4.3.3. Resultados de la concentración de As(III) y As(V) en los pozos

A partir de la muestra filtrada que se trató a través de la columna de intercambio aniónico, se cuantificó la concentración de arsenito y de arseniato. En los siguientes cuadros se muestran las concentraciones obtenidas de arsenito y arseniato.

Cuadro XXVII. Resultados de la concentración de As(III) en los pozos de las plantas de remoción de arsénico para los muestreos correspondientes a la época seca (febrero a mayo del 2015).

Mes de muestreo	Primera gira Febrero				Segunda gira Marzo			Tercera gira Abril			Cuarta gira Mayo					
Concentración de As(III) ($\pm 0,1 \mu\text{g/L}$)																
Pozo	As(III) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(III) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(III) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(III) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)
Bebedero	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-
Montenegro y Agua Caliente	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-
Falconiana	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-
Quintas Don Miguel	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-	N.D.	N.D.	N.D.	-
Santa Cecilia	9,4	10,6	10,0	0,8	8,2	8,3	8,3	0,1	8,3	8,5	8,4	0,1	5,7	5,8	5,8	0,1
Cristo Rey	L.C.	L.C.	L.C.	-	L.D.	L.D.	L.D.	-	L.D.	L.D.	L.D.	-	L.D.	L.D.	L.D.	-

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico).
Incertidumbre: $\pm 0,1 \mu\text{g/L}$. L.D: $0,1 \mu\text{g/L}$, L.C: $0,2 \mu\text{g/L}$. N.D.: No detectable.

Cuadro XXVIII. Resultados de la concentración de As(V) cuantificado para los pozos de las plantas de remoción de arsénico para los muestreos correspondientes a la época seca (febrero a mayo del 2015).

Mes de muestreo	Primera gira Febrero				Segunda gira Marzo			Tercera gira Abril			Cuarta gira Mayo					
	Concentración de As(V) ($\pm 0,1 \mu\text{g/L}$)															
Pozo	As(V) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(V) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(V) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(V) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)
Bebedero	16,7	16,7	16,7	0	16,0	16,1	16,1	0	16,5	16,2	16,4	0,2	14,3	15,1	14,7	0,6
Montenegro y Agua Caliente	16,1	15,3	15,7	0,6	15,7	15,0	15,4	0,5	15,1	15,5	15,3	0,3	13,4	14,2	13,8	0,6
Falconiana	22,4	22,4	22,4	0	21,7	22,7	22,2	0,7	21,2	20,9	21,1	0,2	18,9	19,2	19,1	0,2
Quintas Don Miguel	47,3	47,3	47,3	0	45,5	44,7	45,1	0,5	46,2	45,8	46,0	0,3	*	*	*	*
Santa Cecilia	5,0	4,1	4,6	0,6	6,3	5,9	6,1	0,2	6,5	5,9	6,2	0,4	9,1	8,6	8,9	0,4
Cristo Rey	16,5	16,5	16,5	0	16,5	15,8	16,2	0,5	15,7	15,8	15,8	0,1	15,8	14,8	15,3	0,7

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico).

Incertidumbre: $\pm 0,1 \mu\text{g/L}$. L.D: $0,1 \mu\text{g/L}$, L.C: $0,2 \mu\text{g/L}$.

Cuadro XXIX. Resultados de la concentración de As(III) cuantificado para los pozos de las plantas de remoción de arsénico para la época lluviosa (agosto a noviembre del 2015).

Mes de muestreo	Quinta gira Agosto				Sexta gira Setiembre				Sétima gira Octubre				Octava gira Noviembre			
Concentración de As(III) ($\pm 0,1 \mu\text{g/L}$)																
Pozo	As(III) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(III) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(III) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(III) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)
Bebedero	N.D.	N.D.	N.D.	-	L.D.	L.C	L.C	-	L.C	L.C	L.C	-	N.D.	N.D.	N.D.	-
Montenegro y Agua Caliente	L.D.	N.D.	L.D.	-	L.D.	L.D.	L.D.	-	L.D.	L.D.	L.D.	-	*	*	*	*
Falconiana	N.D.	L.D.	L.D.	-	L.D.	L.D.	L.D.	-	L.C	L.C	L.C	-	L.D.	N.D.	L.D.	-
Quintas Don Miguel	L.D.	L.D.	L.D.	-	L.C	L.C	L.C	-	0,5	L.C.	0,4	0,2	N.D.	N.D.	N.D.	-
Santa Cecilia	7,8	7,6	7,7	0,1	8,2	9,1	8,7	0,6	6,9	7,1	7,0	0,1	7,3	6,5	6,9	0,6
Cristo Rey	*	*	*	*	L.D.	0,3	L.C.	0,1	L.C.	0,3	0,3	0,1	L.D.	L.D.	L.D.	-

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico).

Incertidumbre: $\pm 0,1 \mu\text{g/L}$. L.D: $0,1 \mu\text{g/L}$, L.C: $0,2 \mu\text{g/L}$. N.D.: No detectable.

Cuadro XXX. Resultados de la concentración de As(V) cuantificado en los pozos de las plantas de remoción de arsénico para la época lluviosa (agosto a noviembre del 2015).

Mes de muestreo	Quinta gira Agosto				Sexta gira Setiembre			Sétima gira Octubre			Octava gira Noviembre					
	Concentración de As(V) ($\pm 0,1 \mu\text{g/L}$)															
Pozo	As(V) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(V) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(V) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)	As(V) ($\mu\text{g/L}$)		\bar{X} ($\mu\text{g/L}$)	Desv. Est. ($\mu\text{g/L}$)
Bebedero	13,6	12,8	13,2	0,6	14,7	15,6	15,2	0,6	13,0	13,6	13,3	0,4	14,5	13,4	14,0	0,8
Montenegro y Agua Caliente	15,1	14,8	15,0	0,2	15,2	15,4	15,3	0,1	14,1	14,6	14,4	0,4	*	*	*	*
Falconiana	21,5	21,5	21,5	0	22,3	23,6	23,0	0,9	20,1	20,1	20,1	0	17,6	18,2	17,9	0,4
Quintas Don Miguel	44,8	47,2	46,0	1,7	44,8	45,6	45,2	0,6	36,0	35,3	35,7	0,5	18,2	18,9	18,6	0,5
Santa Cecilia	6,4	6,6	6,5	0,1	7,3	5,6	6,5	1,2	7,3	6,5	6,9	0,6	5,9	8,4	7,2	1,8
Cristo Rey	*	*	*	*	17,8	17,4	17,6	0,3	14,4	14,8	14,6	0,3	13,7	14,6	14,2	0,6

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico).

Incertidumbre: $\pm 0,1 \mu\text{g/L}$. L.D: $0,1 \mu\text{g/L}$, L.C: $0,2 \mu\text{g/L}$.

De acuerdo a los resultados obtenidos, en los cuatro muestreos que comprenden la época seca, solamente el pozo de la planta de Quintas Don Miguel se detecta arsenito en el mes de marzo. La concentración de arsenito es no detectable en los pozos de las cuatro plantas ubicadas en la provincia de Guanacaste (Bebedero, Montenegro y Agua Caliente, Falconiana y Quintas Don Miguel), por lo que todo el arsénico soluble de estos pozos se encuentra como As(V).

En el caso de Santa Cecilia de El Amparo si fue posible la cuantificación del arsenito y en el mes de febrero se obtuvo la concentración más alta de As(III) de la época (10,0 µg/L). En el mes de marzo y abril la concentración se mantiene constante: (8,3±0,1 µg/L) y (8,4±0,1µg/L), respectivamente y en mayo disminuyó a (5,8±0,1) µg/L. Por su parte, en el pozo de Cristo Rey la concentración corresponde al L.C. en el mes de febrero, mientras que de marzo a mayo fue posible su detección.

Para los muestreos de la época de lluvia (cuadro XXIX), fue posible la detección y cuantificación de arsenito en Bebedero, Montenegro / Agua Caliente y Falconiana. En Montenegro y Agua Caliente sólo pudo detectarse As(III) de agosto a noviembre mientras que en Falconiana se presentó una situación similar, a excepción del mes de octubre donde la concentración de arsenito fue igual al L.C. En Bebedero y Quintas Don Miguel se obtuvieron concentraciones no detectables, detectables y de hasta (0,4±0,1) µg/L. En el caso específico de Santa Cecilia se continuó cuantificando arsenito en toda la época: de (6,9±0,1 µg/L) a (8,7±0,1) µg/L y en Cristo Rey la concentración de arsenito estuvo entre el L.D. y (0,3±0,1) µg/L.

Cuadro XXXI. Porcentaje de arsénico soluble presente como As(III) en el agua de los pozos de las plantas de remoción de arsénico.

Arsénico soluble como As(III) (%)								
Pozo	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Agosto	Setiembre	Octubre	Noviembre
Bebedero	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,3	1,5	N.D.
Montenegro y Agua Caliente	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,7	0,7	1,0	-
Falconiana	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,5	0,5	1,0	1,0
Quintas Don Miguel	N.D.	0,2	N.D.	-	N.D.	0,5	0,9	N.D.
Santa Cecilia	68,5	57,6	57,5	39,7	54,2	57,6	50,4	48,9
Cristo Rey	1,2	0,6	0,6	0,6	-	1,1	2,0	0,7

N.D.: No detectable

De acuerdo a lo anterior, en todos los pozos prevalece el arseniato sobre el arsenito a excepción del pozo de Santa Cecilia de El Amparo. En los ocho muestreos efectuados en esta comunidad, la concentración de arsenito y arseniato fluctúa de mes a mes, pues en los primeros tres muestreos, hay prevalencia del arseniato sobre el arsenito, (superior al 57,5 %). En el mes de mayo se reduce la concentración de arsenito por lo que el arseniato se encuentra como estado de oxidación mayoritario (60,9 %). Para el periodo comprendido entre agosto y noviembre, la concentración de arsenito incrementa otra vez y se encuentra entre 48,9 % y el 57,6 % del arsénico soluble de dicho pozo.

Cuadro XXXII. Porcentaje de arsénico soluble presente como As(V) en el agua de los pozos de las plantas de remoción de arsénico.

As soluble como As(V) %								
Pozo	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Agosto	Setiembre	Octubre	Noviembre
Bebedero	100	100	100	100	100	98,7	98,5	100
Montenegro y Agua Caliente	100	100	100	100	99,3	99,3	99,0	-
Falconiana	100	100	100	100	99,5	99,5	99,0	99,0
Quintas Don Miguel	100	99,8	100	-	100	99,5	99,1	100
Santa Cecilia	31,5	42,8	42,8	60,3	45,8	42,2	49,6	51,1
Cristo Rey	98,8	98,8	99,4	99,4	-	98,9	98	99,3

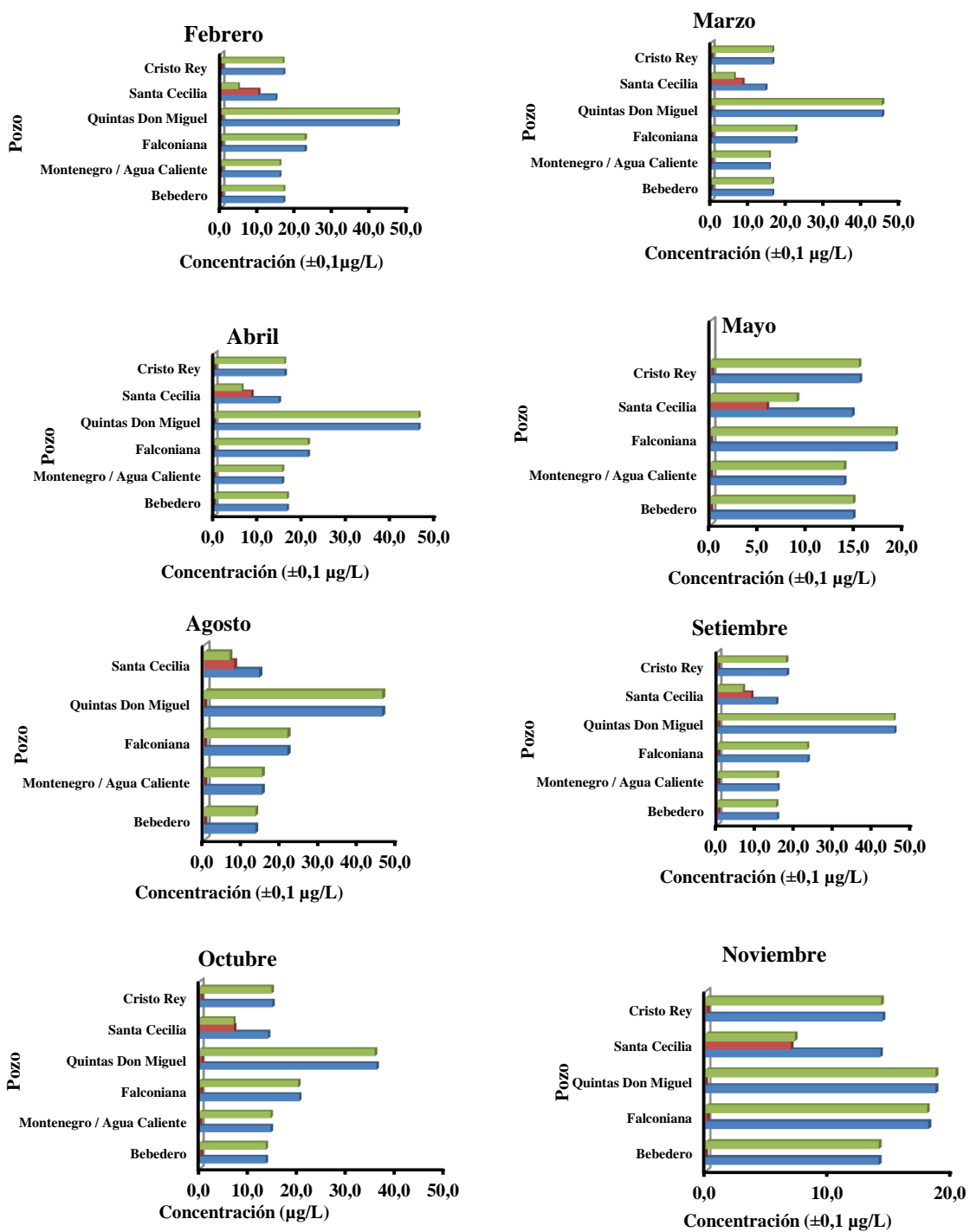


Figura 28. Concentraciones de ● As soluble, ● As(III) y ● As(V) en los muestreos en los pozos de las plantas de remoción de arsénico.

Con el fin de asociar los resultados en cuanto a la prevalencia de As(III) o As(V) en los pozos, se procedió a efectuar otras determinaciones para explicar y complementar los resultados obtenidos de las concentraciones de arsenito y arseniato se cuantificó las concentraciones de hierro y manganeso, medición del pH de las aguas *in situ* y la cuantificación del oxígeno disuelto del agua de cada uno de los pozos, el cual fue fijado en el campo.

4.4. Medición de pH

En el cuadro XXXIII se presentan los datos de pH del agua de los pozos muestreada. La medición del pH se hizo en el campo, con un equipo multiparámetros verificado con buffer de pH 7,00 antes de la ejecución de las mediciones.

Cuadro XXXIII. Valores de pH del agua de los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico

pH ($\pm 0,01$)						
Mes/ Pozo	Bebedero	Montenegro y Agua Caliente	Falconiana	Quintas Don Miguel	Santa Cecilia	Cristo Rey
Febrero	6,09	6,92	6,33	6,35	7,93	7,87
Marzo	6,01	6,70	6,71	6,80	7,28	7,88
Abril	6,18	6,67	6,10	6,12	7,28	7,38
Mayo	6,43	6,46	6,47	*	7,40	8,05
Agosto	6,20	6,20	6,20	6,10	7,47	*
Setiembre	6,57	6,49	6,45	6,31	7,95	7,82
Octubre	6,56	6,64	6,47	6,52	7,45	7,86
Noviembre	6,48	*	6,51	6,40	7,93	8,12

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico). Ámbito de pH de aguas naturales: 6,0 - 8,0. Incertidumbre: $\pm 0,01$.

Como se aprecia, todos los valores de pH se encuentran en el ámbito de las aguas naturales (6,0-8,0). El agua de los pozos de las plantas de Santa Cecilia y Cristo Rey de Los Chiles presentan valores de pH más alcalinos de los seis acueductos y para el caso de los pozos de Guanacaste, el pH es bastante similar entre ellas, estos comportamientos no varían en todo el periodo de muestreo. En la siguiente figura se representa la concentración de As(III) y su relación con el pH.

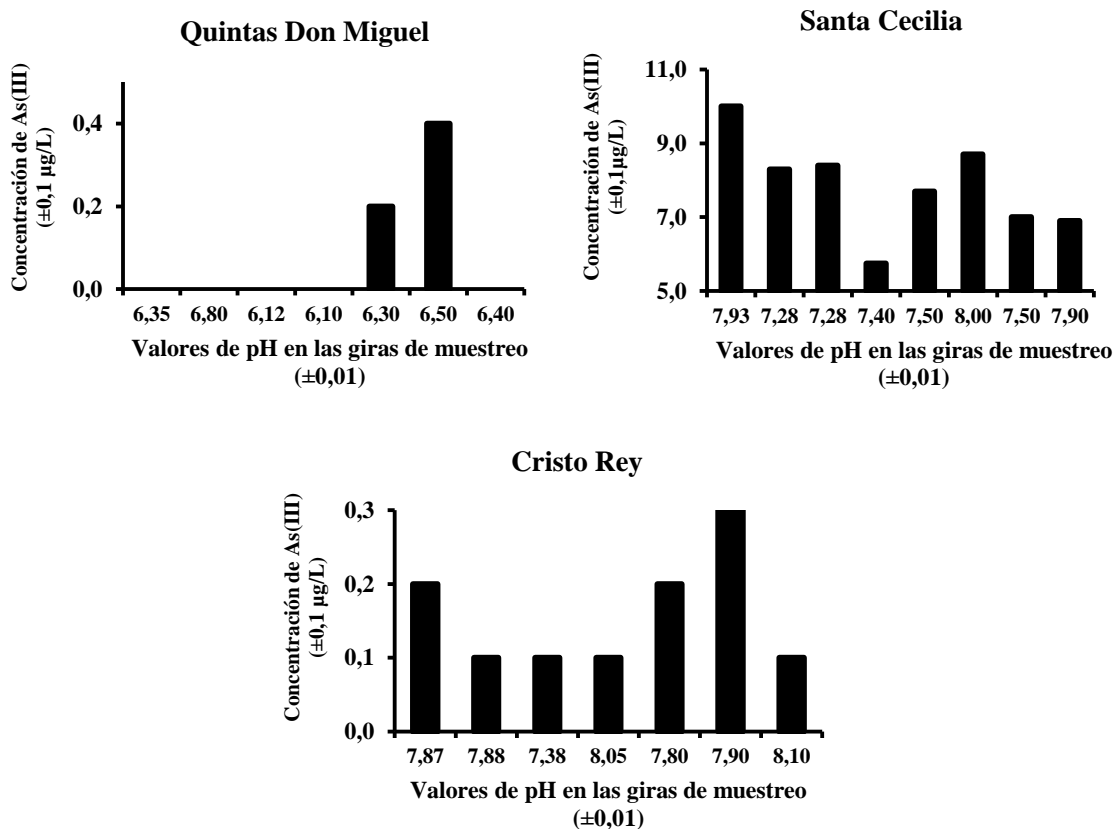


Figura 29. Relación de la concentración promedio de As(III) versus el pH de los pozos de Quintas Don Miguel, Santa Cecilia de El Amparo y Cristo Rey.

En el caso de Bebedero, Montenegro y Agua Caliente, Falconiana y Quintas Don Miguel los valores de pH oscilaron entre $(6,09 \pm 0,01)$ y $(6,92 \pm 0,01)$ en todas las giras, pero sólo en algunos muestreos es posible la detección de arsenito. En los pozos de Los Chiles la situación es distinta, a pesar de que los pH son más alcalinos, sólo en una de ellas (Santa Cecilia) es posible cuantificar arsenito, sin embargo, en Cristo Rey tan solo es detectable.

La figura 29 muestra la relación entre el pH y la concentración de As(III) de Quintas Don Miguel, Santa Cecilia y Cristo Rey ya que en dichos pozos fue posible cuantificar arsenito, no obstante, no existe una relación directa entre el aumento o disminución de la concentración del arsenito con el aumento o disminución del pH y relacionar la presencia o ausencia de As(III) con valores de pH más alcalinos o más ácidos.

Para el caso del arseniato (figura 30), se presenta este mismo comportamiento, donde tampoco es posible relacionar la acidez o basicidad de las aguas con la presencia y/o prevalencia del As(V).

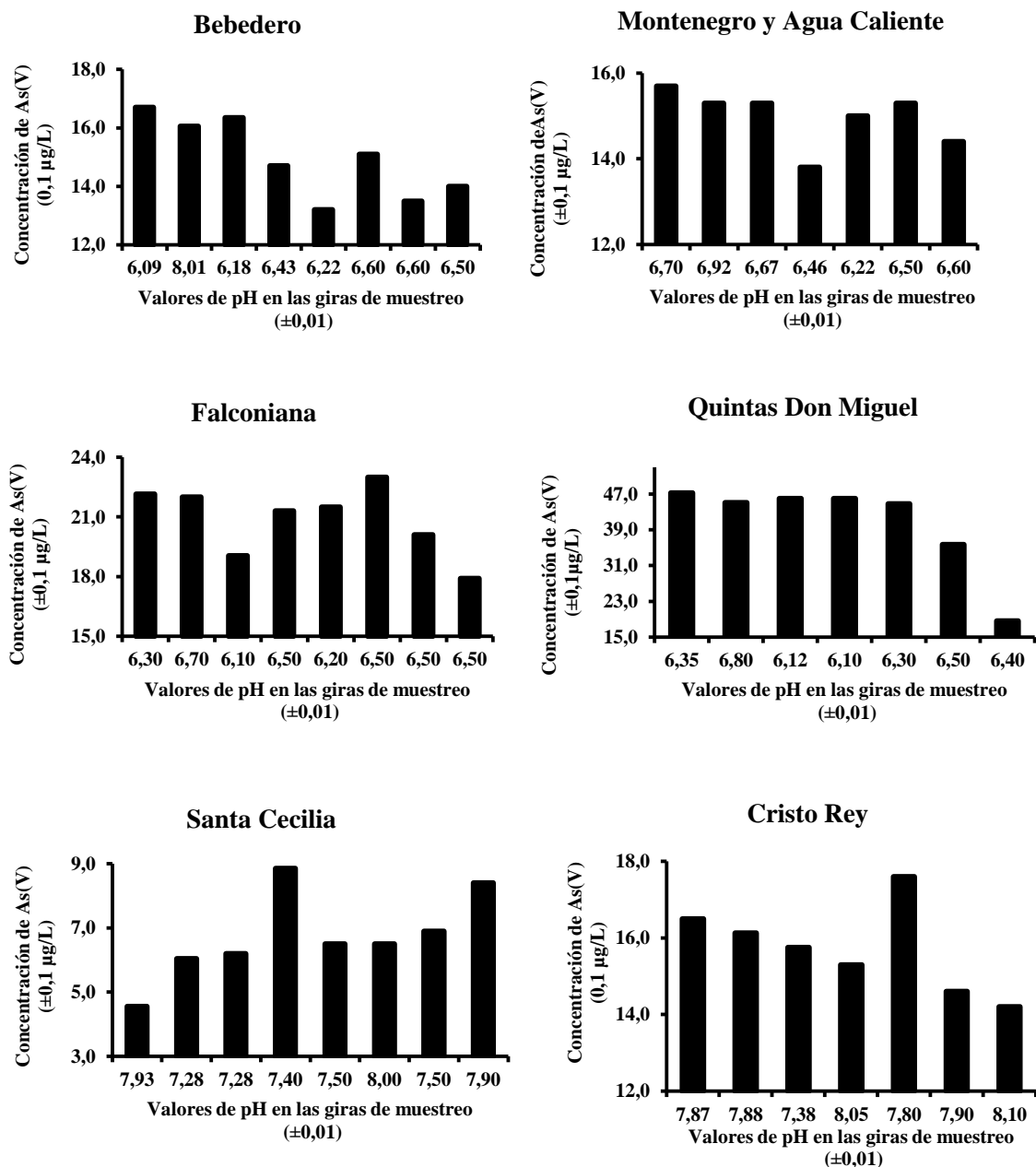


Figura 30. Relación de la concentración promedio de As(V) versus el pH de los pozos de los acueductos en el periodo del muestreo.

4.5. Cuantificación de manganeso y evaluación de su recuperación

Sankar y colaboradores (Sankar *et al.*, 2014) indican que aguas bajo condiciones reductoras son responsables de la liberación de manganeso en el agua, a través de la reducción de óxidos y/o hidróxidos de manganeso (III y IV) a especies solubles de Mn(II). Debido a esto, la presencia de altas concentraciones de arsénico y manganeso tienen alta vinculación en estos ambientes. La concentración de manganeso total de los seis pozos evaluados se muestra en el cuadro XXXIV.

Cuadro XXXIV. Concentración de manganeso total de los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico.

Concentración de Mn ($\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$)								
Pozo	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Agosto	Setiembre	Octubre	Noviembre
Bebedero	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Montenegro y Agua Caliente	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Falconiana	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Quintas Don Miguel	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Santa Cecilia	474,4	385,0	448,3	423,4	417,1	448,8	434,7	414,9
Cristo Rey	7,0	8,6	11,9	15,9	*	16,0	7,6	5,5

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico). Incertidumbre: $\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$. L.D.: 2,0 $\mu\text{g/L}$, L.C.: 3,0 $\mu\text{g/L}$. N.D.: No detectable, VMA.: 500 $\mu\text{g/L}$.

El pozo de Santa Cecilia presentó concentraciones de manganeso total superiores a $(385,0 \pm 1,0)$ $\mu\text{g/L}$ y hasta $(474,9 \pm 1,0)$ $\mu\text{g/L}$ dependiendo del mes de muestreo. A su vez, es el único pozo en el que es posible cuantificar arsenito y arseniato en relación de concentraciones muy similares. Cristo Rey es el otro pozo con presencia de este metal, pero en menor concentración respecto al pozo de Santa Cecilia. En los pozos de Guanacaste, la concentración de manganeso es no detectable en todos los muestreos.

Respecto a la relación entre la concentración de manganeso y la concentración de arsenito en el pozo de Santa Cecilia, según los resultados obtenidos no se puede afirmar que la concentración de arsenito aumente con el incremento de la concentración de manganeso o viceversa. En la primera gira efectuada en dicha comunidad se obtuvo una concentración de $(10,0 \pm 1,0)$ $\mu\text{g/L}$ de arsenito y de

(474,9±1,0) µg/L de manganeso, siendo las concentraciones de arsenito y de manganeso más altas de las ocho giras. Sin embargo, en concentraciones de manganeso de (414,9±1,0) µg/L y hasta (448,8±1,0) µg/L, la concentración de arsenito fluctúa entre (5,8±1,0) µg/L hasta (8,7±1,0) µg/L.

Evaluación de la recuperación del manganeso después de tratar el agua de los pozos de Santa Cecilia de El Amparo y Cristo Rey de Los Chiles en la columna de intercambio aniónico.

En un inicio, puede pensarse que la alta concentración de manganeso presente en el pozo de Santa Cecilia de El Amparo esté saturando los sitios de intercambio aniónico de la resina y afecte la retención del arseniato en la columna. No obstante, el manganeso se encuentra presente en la naturaleza de forma catiónica y no aniónica, por lo tanto, no participará en el intercambio. Otros metales que pueden estar presentes en el agua y que tampoco serían retenidos por la resina Dowex son el cobre, zinc, níquel, cromo, entre otros (Fernández, 2013).

Sin embargo, altas concentraciones de este metal o cualquier otro puede producir ensuciamiento de la resina, bloqueando los sitios de intercambio de la resina, haciendo que el intercambio aniónico no sea efectivo y que la resina pierda vida útil. Debido a que el EM-PAI permite el análisis multielemental, se evaluó la recuperación del manganeso después del proceso de filtración y CIA en el pozo de Santa Cecilia y Cristo Rey para verificar que las altas concentraciones de manganeso en el pozo de Santa Cecilia interfieren o no con el intercambio aniónico.

Cuadro XXXV. Recuperación del manganeso después de filtración y tratamiento en la columna de intercambio aniónico para la planta de remoción de Santa Cecilia de El Amparo de Los Chiles.

Mes	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Agosto	Setiembre	Octubre	Noviembre
Mn total (±1,0 µg/L)	474,4	385,0	448,3	423,4	417,1	448,8	434,7	424,8
Mn después de filtrar (soluble) (±1,0 µg/L)	473,2	334,9	435,0	388,7	407,9	430,1	415,6	378,7
Recuperación (%)	99,7	86,9	97,0	91,8	97,8	95,8	95,6	89,1
Mn particulado (±1,0 µg/L)	D.	50,0	13,3	34,7	9,2	18,7	19,1	46,1
Mn después de CIA (±1,0 µg/L)	466,2	328,9	433,5	372,0	406,6	429,9	409,2	375,0
Recuperación (%)	98,5	98,2	99,7	95,7	99,7	99,9	98,5	99,0

Incertidumbre: ±1,0 µg/L. L.D.: 2,0 µg/L, L.C.: 3,0 µg/L.VMA.: 500 µg/L.

Después del proceso de filtración de las muestras de Santa Cecilia, se obtuvieron recuperaciones de manganeso entre el 86,9 % y el 99,7 %, es decir, el manganeso mayoritariamente se encuentra de forma soluble en el agua. El proceso de filtración de la muestra nuevamente permite retirar el manganeso particulado presente el cual puede acumularse en la resina, obstruyendo el paso del agua y afectando el proceso de intercambio aniónico y a su vez la vida útil de la resina (Mondal *et al.*, 2013). En el mes de marzo el manganeso presente como manganeso no disuelto o particulado fue de $(50,0 \pm 1,0)$ $\mu\text{g/L}$ correspondiente a un 13,1 % del manganeso total, siendo esta la concentración de manganeso particulado más alta de las ocho giras.

Después de pasar el agua filtrada a través de la resina, se obtuvieron recuperaciones que oscilaban entre 95,7 % y 99,9 % para esta misma comunidad. Por lo tanto se confirma que efectivamente los sitios de intercambio en la resina no se llegan a saturar de manganeso impidiendo la retención del arseniato.

Cuadro XXXVI. Recuperación del manganeso después de filtración y tratamiento en la columna de intercambio aniónico para el pozo de la planta de remoción de Cristo Rey de Los Chiles.

	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Setiembre	Octubre	Noviembre
Mn total ($\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$)	7,3	8,9	11,7	17,6	16,0	7,6	5,5
Mn después de filtrar (soluble) ($\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$)	7,2	8,9	11,1	12,3	12,4	6,0	4,3
Recuperación (%)	98,6	100	94,8	69,8	77,5	78,9	78,2
Mn particulado ($\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$)	N.D.	N.D.	N.D.	5,3	3,6	N.D.	N.D.
Mn después de CIA ($\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$)	6,8	9,0	11,6	12,0	12,4	6,0	4,5
Recuperación (%)	94,4	101,1	104,5	97,5	100	100	104,6

Incertidumbre: $\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$. L.D.: 2,0 $\mu\text{g/L}$, L.C.: 3,0 $\mu\text{g/L}$. VMA.: 500 $\mu\text{g/L}$.

Un comportamiento similar se presentó en Cristo Rey. La recuperación después de la filtración estuvo entre 69,8 % y 78,9 %. Por su parte, después de CIA la recuperación más baja se presentó en el mes de febrero con un 94,4 % del manganeso soluble recuperado y se obtuvo hasta un 104,6 % de recuperación del manganeso después de CIA.

4.6. Cuantificación de hierro total y evaluación de su recuperación

El hierro es otro elemento común presente en aguas contaminadas con arsénico. La movilización de arsénico en aguas subterráneas implica la desorción del arsénico a partir de precipitados de óxido férrico de sedimentos en los acuíferos y/o oxidación de arsenopiritas (FeAsS), pues ambas especies están presentes en aguas subterráneas (Lillo, 2013). Como la presencia de Fe(II) o Fe(III) depende del pH y del potencial redox de las aguas, una vez que el agua subterránea se bombea a la superficie, el Fe(II) disuelto reacciona con el oxígeno atmosférico y propicia sitios de desorción para las especies de arsénico disueltas. Como el As(V) existe como especie aniónica, preferentemente es coprecipitada (Bednar *et al.*, 2002).

Sorg y colaboradores encontraron que existe relación de prevalencia del arsenito cuando hay altas concentraciones de hierro total en las aguas (cercanas o superiores a 300 µg/L) (Sorg *et al.*, 2014). Así mismo, el As(III) se oxida en cuestión de horas cuando hay presencia de hierro y la reacción es catalizada por la luz solar (Bednar *et al.*, 2002). A continuación se presentan las concentraciones de hierro cuantificadas en los pozos en estudio.

Cuadro XXXVII. Concentración de hierro total en los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico

Concentración de hierro total ($\pm 1,0$ µg/L) *								
Pozo	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Agosto	Setiembre	Octubre	Noviembre
Bebedero	D.	D.	4,5	3,7	3,0	2,8	6,1	3,2
Montenegro y Agua Caliente	29,1	15,0	17,2	6,5	54,3	14,6	13,2	*
Falconiana	14,9	4,1	9,1	5,2	3,5	3,5	7,5	N.D.
Quintas Don Miguel	17,0	4,0	7,6	*	18,7	12,3	192,5	N.D.
Santa Cecilia	42,8	27,0	28,4	41,2	22,0	18,4	16,5	23,8
Cristo Rey	12,1	6,5	44,4	53,7	*	21,2	27,4	10,7

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico). Incertidumbre: $\pm 1,0$ µg/L, LD: 2,0 µg/L, LC: 3,0 µg/L. VMA: 300 µg/L.

A nivel general, la concentración de hierro es baja en los seis pozos, a excepción del pozo de Quintas Don Miguel en el mes de octubre, donde se cuantificó $(192,5 \pm 1,0)$ $\mu\text{g/L}$. En el caso del pozo de Santa Cecilia donde se cuantifica la mayor concentración de arsenito de los pozos en estudio, no hay una tendencia entre la concentración del As(III) y la concentración de hierro total.

Evaluación de la recuperación de hierro después de tratar el agua de los pozos de Santa Cecilia de El Amparo y Cristo Rey de Los Chiles en la columna de intercambio aniónico.

Respecto a la recuperación del hierro después del proceso de filtración y de separación en la columna cromatográfica, los datos se presentan en el cuadro XXXVIII.

Cuadro XXXVIII. Recuperación del hierro después de filtración y tratamiento en la columna de intercambio aniónico para el pozo de la planta de remoción de Santa Cecilia de El Amparo de Los Chiles.

	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Agosto	Setiembre	Octubre	Noviembre
Fe total ($\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$)	42,8	27,0	28,4	41,2	22	18,4	16,5	23,8
Fe soluble ($\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$)	20,6	16,5	19,4	18,8	14,2	15,9	5,7	10,9
Recuperación (%)	48,1	61,1	68,3	45,6	64,5	86,4	34,5	45,8
Fe particulado ($\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$)	22,2	10,5	9,0	22,4	7,8	2,5	10,8	12,9
Fe después CIA ($\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$)	19,3	16,7	17,5	18,4	12,4	11,9	4,9	11,8
Recuperación (%)	86,9	101,2	90,2	97,8	87,3	75,0	85,9	108,2

Incertidumbre: $\pm 1,0$ $\mu\text{g/L}$, LD: 2,0 $\mu\text{g/L}$, LC: 3,0 $\mu\text{g/L}$. VMA: 300 $\mu\text{g/L}$.

La eliminación de oxihidróxidos de hierro en el proceso de filtración evita que se presente la oxidación del arsenito por parte de estos cuando hay presencia de oxígeno (Lillo, 2013). Se obtuvieron bajos porcentajes de recuperación de hierro después de la filtración de la muestra. Por ejemplo, para la época seca se recuperó entre el 45,6 % y 48,1 % del hierro total, encontrándose este metal de forma mayoritaria como hierro particulado (entre 51,9 % y 54,4 %).

Por su parte, en época de lluvia la recuperación del hierro total después del proceso de filtración estuvo entre 34,5 % y 64,5 %, quedando retenido en el filtro entre 35,5 % y 65,5 %. Las recuperaciones de hierro después del proceso de CIA estuvieron entre el 85,9 % y el 108,2 %.

Cuadro XXXIX. Recuperación del hierro después de filtración y tratamiento en la columna de intercambio aniónico para el pozo de la planta de remoción de Cristo Rey de Los Chiles.

	Febrero	Marzo	Abril	Mayo	Setiembre	Octubre	Noviembre
Fe total (±1,0 µg/L)	12,1	6,5	44,4	53,7	21,2	27,4	10,7
Fe soluble (±1,0 µg/L)	8,2	2,3	25,8	27,0	9,4	11,3	4,5
Recuperación (%)	67,8	35,4	58,1	50,3	44,3	41,2	42,1
Fe particulado (±1,0 µg/L)	3,9	4,2	18,6	26,7	11,8	16,1	6,2
Fe después CIA (±1,0 µg/L)	7,1	2,1	23,7	25,9	8,4	11,0	4,4
Recuperación (%)	86,6	91,3	94,9	95,9	89,4	97,3	97,7
Fe total (±1,0 µg/L)	12,1	6,5	44,4	53,7	21,2	27,4	10,7

Incertidumbre: ±1,0 µg/L, LD: 2,0 µg/L, LC: 3,0 µg/L. VMA: 300 µg/L.

Las concentraciones de hierro soluble en el pozo de Cristo Rey estuvieron entre 35,4 % y 67,8 % quedando retenido en el filtro entre 3,9 µg/L y 26,7 µg/L, para cuatro de los siete muestreos se cuantificó mayor concentración de hierro particulado que hierro disuelto. Después del tratamiento con CIA las recuperaciones se encuentran entre 86,6 % y 97,7 %.

4.7. Muestreo en planta potabilizadora Las Catalinas, Tejar de El Guarco

Para complementar este estudio, se hizo un único muestreo en el acueducto de Las Catalinas ubicado en Tejar de El Guarco. Este acueducto cuenta con sistema de remoción de hierro y manganeso debido a la presencia de estos metales en altas concentraciones, además hay presencia de arsénico inferior al VMA.

Este muestreo adicional se efectuó con el fin de determinar si existe relación entre la presencia de arsenito con altas concentraciones de manganeso en las aguas, debido a que los restantes pozos no presentan altos niveles de este metal. Se realizó un solo muestreo duplicado en el pozo La Rosita y en la mezcla de pozos: Catalinas 1, Catalinas 2 y Catalinas 3, el lunes 3 de agosto del 2015.

Como sólo se efectuó un único muestreo, los datos no son representativos ya que lo ideal es efectuar un monitoreo continuo por cierto tiempo y observar el comportamiento debido a variaciones estacionales u otros factores que pueden influir en el aumento o disminución de las concentraciones de los analitos. El resumen del análisis se presenta a continuación.

Cuadro XL. Concentraciones de los distintos tipos de arsénico, hierro y manganeso en el agua cruda de la Planta Potabilizadora Las Catalinas.

Parámetro	Concentración pozo La Rosita (µg/L)	Concentración mezcla Catalinas 1, 2 y 3 (µg/L)
As total (±0,1 µg/L)	3,9	1,1
As soluble (±0,1 µg/L)	3,7	1,1
As particulado (±0,1 µg/L)	L.C.	N.D.
As(III) (±0,1 µg/L)	0,9	N.D.
As(V) (±0,1 µg/L)	2,8	1,1
Manganeso (±1,0 µg/L)	365,6	114,0
Hierro (±1,0 µg/L)	288,9	N.D.

Incertidumbre As: ±0,1 µg/L, LD: 0,1 µg/L, LC: 0,2µg/L. Incertidumbre de Mn y Fe: ±1,0 µg/L, para Fe y Mn: LD: 2,0 µg/L, LC: 3,0 µg/L. VMA Fe: 300 µg/L, VMA Mn: 500 µg/L.

Cuadro XLI. Recuperaciones de hierro y manganeso después del proceso de filtración y después de la separación en la cromatografía de intercambio aniónico en el muestreo del agua cruda de la Planta Potabilizadora Las Catalinas.

Parámetro	Pozo La Rosita	Mezcla Catalinas 1, 2 y 3
Concentración de hierro después de filtración ($\pm 1,0 \mu\text{g/L}$)	269,4	N.D.
Recuperación de hierro después de la filtración (%)	93 %	64 %
Concentración de hierro después de CIA ($\mu\text{g/L}$) ($\pm 1,0 \mu\text{g/L}$)	228,7	N.D.
Recuperación de hierro después de CIA (%)	85 %	44 %
Concentración de manganeso después de filtración ($\mu\text{g/L}$) ($\pm 1,0 \mu\text{g/L}$)	361,8	112,3
Recuperación de manganeso después de la filtración (%)	99 %	99 %
Concentración de manganeso después de CIA ($\mu\text{g/L}$) ($\pm 1,0 \mu\text{g/L}$)	359,5	113,1
Recuperación de manganeso después de CIA (%)	99 %	101 %

Incertidumbre de Mn y Fe: $\pm 1,0 \mu\text{g/L}$, para Fe y Mn: LD: $2,0 \mu\text{g/L}$, LC: $3,0 \mu\text{g/L}$.
VMA Fe: $300 \mu\text{g/L}$, VMA Mn: $500 \mu\text{g/L}$.

En el pozo La Rosita (con concentraciones de hierro y manganeso de $(288,9 \pm 1,0) \mu\text{g/L}$ y $(365,6 \pm 1,0) \mu\text{g/L}$ respectivamente), se pudo detectar y cuantificar tanto arsenito ($0,9 \pm 0,1 \mu\text{g/L}$) como arseniato ($2,8 \pm 0,1 \mu\text{g/L}$), prevaleciendo el arseniato sobre el arsenito. Para la mezcla de pozos, Las Catalinas 1, 2 y 3, no se pudo detectar presencia de arsenito y todo el arsénico total (y soluble) se encuentra como As(V).

Cuando en una fuente de agua las concentraciones de manganeso son mucho más altas que las concentraciones de arsénico total, hay muchas probabilidades de encontrar presencia en alta proporción de As(III) (Comunicación personal con Nichole Pennisi de Graver Technologies).

4.8. Información de los pozos de las plantas de remoción de arsénico

En primera instancia se esperaría que un pozo más profundo tenga menos concentración de oxígeno disuelto en el agua que uno con menos profundidad. No sólo es importante la profundidad del pozo, sino también la profundidad de la bomba y de las rejillas por donde ingresa el agua del acuífero al pozo.

El perfil técnico de perforación de cada pozo caracteriza el sistema del cual se extrae el agua del acuífero a través del bombeo. Dicha información de perforación se resume a continuación.

Cuadro XLII. Perfil de perforación para los pozos de las plantas de remoción de arsénico.

Parámetro	Bebedero	Montenegro y Agua Caliente	Falconiana	Quintas Don Miguel	Santa Cecilia	Cristo Rey
Profundidad pozo (m)	75	36	44	123	63	74
Profundidad bomba (m)	57	31	42	108	57	67
Profundidad rejillas (m)	*	*	*	81 a 107	30 a 63	63 a 72
Caudal (L/s)	11,0	4,7	4,0	10,0	8,3	3,5

*Sin información. (Datos suministrados por Ing. Rodolfo Araya, de UEN de Investigación y Desarrollo de AyA).

Sigrist indica que hay más posibilidades de encontrar As(V) en aguas menos profundas puesto que estarían más oxigenadas y viceversa (Sigrist, 2009). Sin embargo, en la mayoría de las giras es solamente detectable la concentración de As(III) en las plantas ubicadas en Guanacaste, y sólo en Santa Cecilia se cuantifica arsenito en todas las giras y en proporciones mayores a los otros pozos. Por otro lado, el pozo de la planta de Cristo Rey presenta concentraciones detectables de arsenito.

De acuerdo a los perfiles de perforación de los pozos de las plantas de remoción, los pozos con mayor profundidad, en orden descendente son: Quintas Don Miguel, Bebedero, Cristo Rey, Santa Cecilia, Falconiana y Montenegro / Agua Caliente. A pesar de que Quintas Don Miguel es el pozo más profundo, (123 m), no se observa el comportamiento anteriormente expuesto, pues es sólo

detectable el As(III) y contrasta con el hecho de que el pozo de Santa Cecilia (63 m de profundidad) presente concentraciones detectables y cuantificables de As(III). La profundidad de la bomba y la rejilla tampoco influye en la presencia o ausencia de As(III).

La turbulencia de las aguas generada por el sistema de bombeo puede agregar oxígeno al agua, debido a una re-aireación. Bebedero y Quintas Don Miguel poseen el mayor caudal de bombeo de los seis pozos. A continuación se presentan los caudales de bombeo de las plantas y cuya lectura fue tomada de los medidores de caudal en cada una de las giras.

Cuadro XLIII. Monitoreo del caudal de bombeo en los pozos de las plantas de remoción de arsénico.

Pozo	Bebedero	Montenegro y Agua Caliente	Falconiana	Quintas Don Miguel	Santa Cecilia	Cristo Rey
Mes de muestreo	Caudal de bombeo (L/s)					
Febrero	10,0	6,4	2,0	4,3	7,9	2,9
Marzo	9,6	8,6	2,1	4,9	7,5	2,4
Abril	9,7	8,5	2,0	4,5	7,5	2,0
Mayo	9,8	8,8	2,1	*	5,5	2,1
Agosto	9,8	8,2	1,7	7,5	6,3	*
Setiembre	10,3	7,2	1,9	6,9	1,7	3,8
Octubre	10,5	7,4	1,7	6,8	4,3	*
Noviembre	10,6	*	1,6	7,0	6,4	1,4

*Planta sin fluido eléctrico al momento del muestreo.

Según el cuadro XLII, dependiendo del mes hay una variación en el caudal de entrada de las plantas, esto puede deberse a que los acuíferos no se encontraban lo suficientemente recargados. El mayor caudal de bombeo es el de Bebedero y el menor, el pozo de Falconiana, sin embargo en estos pozos el arsénico soluble está presente como As(V). Con esta información tampoco hay posibilidad de asociar un mayor caudal de bombeo con una mayor concentración de As(V) o viceversa.

A través de la Unidad de Perforación de AyA, se intentó obtener información litológica más completa sobre estos pozos, sin embargo, tienen poca o nula información, ya que son pozos muy antiguos y a ciencia cierta, se desconoce si fueron perforados por AyA o por las comunidades.

4.9. Determinación de oxígeno disuelto

El oxígeno disuelto en el agua se debe a la difusión del aire del entorno y es el agente oxidante natural más importante, ya que desempeña un papel importante en la solubilización e insolubilización de iones que cambian su estado de oxidación, no obstante, la oxidación de especies presentes en el agua no sólo depende de este parámetro. En la mayor parte de las aguas subterráneas, la concentración de oxígeno disuelto se encuentra entre los 0 mg/L y los 5,0 mg/L. La solubilidad del oxígeno disuelto depende directamente de la temperatura: las aguas más cálidas son capaces de disolver menores cantidades de oxígeno.

Se efectuaron las determinaciones de oxígeno disuelto (OD) del agua muestreada en los seis pozos mediante el método de Winkler, donde se fija en el campo el oxígeno disuelto del agua de cada pozo y se transportó en botellas de Winkler hasta el laboratorio, para la correspondiente valoración con disolución patrón de tiosulfato de sodio. Los resultados obtenidos de oxígeno disuelto son los siguientes.

Cuadro XLIV. Concentración de oxígeno disuelto y temperatura en el agua de los pozos de las plantas de remoción de arsénico para la época seca.

Pozo	Oxígeno disuelto ($\pm 0,1$ mg/L)	Temperatura ($\pm 0,1$ °C)
Bebedero	3,9	31,0
Montenegro y Agua Caliente	4,9	30,2
Falconiana	3,9	29,3
Quintas Don Miguel	5,8	31,5
Santa Cecilia	1,5	30,5
Cristo Rey	2,9	30,0

Incertidumbre: $\pm 0,1$ mg/L. LD: 0,2 mg/L, LC: 0,5 mg/L.

Cuadro XLV. Concentración de oxígeno disuelto y temperatura en agua de los pozos de las plantas de remoción de arsénico para la época lluviosa.

Pozo	Oxígeno disuelto ($\pm 0,1$ mg/L)	Temperatura ($\pm 0,1$ °C)
Bebedero	4,7	30,0
Montenegro y Agua Caliente	5,2	29,6
Falconiana	4,6	29,2
Quintas Don Miguel	5,1	30,5
Santa Cecilia	1,5	27,3
Cristo Rey	2,4	29,1

Incertidumbre: $\pm 0,1$ mg/L. LD: 0,2 mg/L, LC: 0,5 mg/L.

De acuerdo a los resultados, los pozos de la provincia de Guanacaste son los que presentan mayor concentración de oxígeno disuelto en el agua, siendo el pozo de Quintas Don Miguel el que presenta mayor concentración de OD.

Por su parte, el pozo del acueducto de Santa Cecilia es el que posee la menor concentración de oxígeno disuelto, ($1,5 \pm 0,1$) mg/L, coincidiendo con el hecho de ser el único de los pozos en el que se cuantifica arsenito en el agua. Si hay menos oxígeno disuelto en el agua hay menos probabilidad de que el arsenito se oxide.

4.10. Concentración de sulfatos y nitratos en los pozos

Según (Litter *et al.*, 2009), los sulfatos y nitratos compiten con el arseniato por los sitios de intercambio de la resina. Este método de separación con cromatografía de intercambio aniónico es aplicable en aguas cuya concentración de sulfatos sea menor a 120 mg/L y nitratos menor a 200 mg/L.

Las determinaciones se efectuaron mediante cromatografía líquida de iones. Las concentraciones de sulfatos de estos pozos no superan los ($11,8 \pm 0,8$) mg/L, mientras que los nitratos no superan los ($22,9 \pm 0,5$) mg/L. Por lo tanto, no existe interferencia de los sulfatos y nitratos con el arseniato en el intercambio aniónico.

Cuadro XLVI. Concentración de sulfatos en el agua de los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico.

Pozo	Concentración de SO_4^{2-} ($\pm 0,8$ mg/L)					
	Febrero	Marzo	Abril	Agosto	Octubre	Noviembre
Bebedero	N.D.	7,7	7,8	5,4	5,2	5,1
Montenegro y Agua Caliente	11,8	7,0	6,9	5,2	5,2	*
Falconiana	4,5	3,4	4,2	4,6	2,9	2,8
Quintas Don Miguel	4,3	4,2	4,4	3,3	3,1	2,9
Santa Cecilia	D.	9,4	D.	D.	D.	D.
Cristo Rey	D.	D.	N.D.	*	N.D.	D.

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico). Incertidumbre: $\pm 0,8$ mg/L. LD: 0,8 mg/L, LC: 1,6 mg/L. VMA: 250 mg/L.

Cuadro XLVII. Concentración de nitratos en el agua de los pozos de las seis plantas de remoción de arsénico.

Pozo	Concentración de NO_3^- ($\pm 0,5$ mg/L)						
	Febrero	Marzo	Abril	Agosto	Setiembre	Octubre	Noviembre
Bebedero	2,5	3,2	2,1	1,7	2,2	1,9	1,5
Montenegro y Agua Caliente	N.D.	16,4	16,6	11,2	11,8	11,7	*
Falconiana	3,5	3,2	3,5	10,6	2,4	2,2	1,9
Quintas Don Miguel	1,9	1,8	2,0	D.	D.	2,1	1,9
Santa Cecilia	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5,4
Cristo Rey	N.D.	22,9	N.D.	*	N.D.	N.D.	12,9

*No se efectuó el muestreo debido a que no había bombeo en el momento de la visita (planta sin fluido eléctrico). Incertidumbre: $\pm 0,5$ mg/L. LD: 0,8 mg/L, LC: 1,4 mg/L. VMA: 50 mg/L.

El pozo con menor concentración de nitratos fue Santa Cecilia y dicho comportamiento se presentó en todo el periodo de muestreo. Sigrist indica que la combinación de altas concentraciones de hierro o manganeso, con bajas concentraciones de nitratos y escasez de oxígeno disuelto propician que el As(III) llega a constituir una alta proporción del arsénico total y su movilización tiene lugar en la desorción de óxidos minerales y la disolución reductiva, es decir, la reducción a As(III) de óxidos de manganeso y también de hierro (Sigrist, 2009).

4.10. Resultados de regeneración de la resina de intercambio aniónico

En esta investigación se empleó aproximadamente 350 g de resina Dowex, con esta cantidad de empacaron aproximadamente unas 17 columnas. En cada gira se empleaban doce columnas, (dos por acueducto). Si bien, es cierto, estas columnas pueden ser empleadas varias veces antes de regenerarse, se prefirió emplear columnas con resina lavada cada vez que se efectuaba una gira. Para el caso de la optimización de las columnas, preparando mezcla a distintas concentraciones de arsenito y arseniato en agua sintética, fue posible reutilizar las columnas con resina.

Con el fin de determinar la concentración presente en uno de los lavados efectuados con NaOH, se determinó que la concentración de arsénico presente en el lixiviado del primer lavado fue de 24,0 µg/L, para el segundo lavado la concentración de arsénico fue de 15,5 µg/L y para el tercer lavado fue de 9,3 µg/L. Esto correspondió a la regeneración de 350 g de resina, peso escurrido.

Antes de cuantificar estas concentraciones de arsénico presentes en el lixiviado de lavado, fue indispensable hacer una dilución del lixiviado 10 veces, procurando diluir el NaOH y luego efectuar una filtración simple de la muestra con un papel filtro Whatman de 20 µm a 25 µm de tamaño de poro, evitando que partículas de la resina suspendidas entraran al espectrómetro y obstruyeran alguna de las mangueras por donde viaja la muestra hacia la bomba peristáltica o el nebulizador.

Quizá uno de los mayores problemas a la hora de trabajar la resina, es la decantación del líquido de los lavados, ya que las partículas son muy pequeñas y es fácil perder resina en los procesos de lavado y empaquetamiento de las columnas.

Después de cada regeneración, se midió un blanco previo al análisis de las muestras, después de cinco regeneraciones de la misma resina, el blanco de arsénico siempre fue de concentraciones no detectables.

5. Conclusiones y recomendaciones

En cuanto a la remoción en las aguas, es más factible eliminar el As(V) que el As(III), por lo que se hace indispensable conocer exactamente la concentración de estas especies arsenicales, ya que esta información es muy importante a la hora de aplicar las estrategias tecnológicas de remoción de forma efectiva, con el fin de mitigar la presencia de este elemento en el agua.

El ámbito de pH de las aguas naturales es de 6,0 a 8,0 y se sabe que el As(III) está presente como H_3AsO_3 en las aguas, mientras que el arseniato se encuentra cargado negativamente y por ende, su remoción es más factible sobre lechos de intercambio de aniones.

Las resinas de intercambio aniónico son una opción económica en comparación a otros métodos de separación, pueden emplearse varias veces antes de que la resina se sature y a su vez posee la ventaja de separar el arsénico trivalente del pentavalente de manera “*in situ*”, sin necesidad de usar preservantes adicionales, asegurando que el equilibrio de estas especies no se modifique en la etapa de recolección.

La metodología CIA/EM-PAI permitió obtener recuperaciones promedio de arsénico soluble superiores a 99 %, de As(V) superiores a 97 % y de As(III) superiores a 97 %. En cada una de las 10 mezclas preparadas para la optimización de las columnas se consiguieron recuperaciones bastante aceptables si se analizan individualmente. Cuando se trabajó en concentraciones bajas de arsenito o arseniato, se obtuvieron recuperaciones mayores a 88 %, en cualquiera de los dos estados de oxidación.

El pozo de Quintas Don Miguel presentó la mayor concentración de arsénico total. En enero de 2015 la concentración fue de $(43,6 \pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$, incrementándose un 47,2 % respecto a las últimas concentraciones cuantificadas en el 2014. Para el último muestreo, (mes de noviembre de 2015), la concentración descendió a $(18,7 \pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$, regresando a los niveles de arsénico iniciales cuando entró a operar la planta de remoción: $(20,6 \pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$ en el último muestreo del año 2014. Los restantes pozos mantuvieron constantes las concentraciones de arsénico total en todo el periodo de muestreo: entre $(13,1 \pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$ y $(23,7 \pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$, dependiendo de la fuente.

Los resultados del proceso de filtración de la muestra permiten concluir que el arsénico en los seis pozos objeto de estudio se encuentra mayoritariamente como arsénico soluble (entre 91 % a 100 %

dependiendo de la fuente y del mes de muestreo). La mayor concentración de arsénico particulado se cuantificó en el mes de mayo y noviembre en el pozo de Cristo Rey: $(8,7\pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$ y $9,0\pm 0,1$ $\mu\text{g/L}$, respectivamente.

Respecto a los niveles de As(III) y As(V) presentes en los pozos, se determinó que el pozo de Santa Cecilia de El Amparo de Los Chiles es el que posee la mayor concentración de As(III) de todos, sin embargo, existe una mezcla de As(III) como de As(V) en proporciones muy similares, variando de mes a mes la prevalencia de uno sobre el otro. En Bebedero de Cañas, Montenegro y Agua Caliente, Falconiana y Quintas Don Miguel de Bagaces y Cristo Rey de Los Chiles se detectó presencia de arsenito en algunos muestreos y cuando fue posible su cuantificación fue a concentraciones que se encontraban entre el límite de cuantificación y $(0,4\pm 0,1)$ $\mu\text{g/L}$.

Existe relación de una alta concentración de manganeso con la presencia de arsenito (pozo de Santa Cecilia de El Amparo) y se pudo corroborar en el muestreo efectuado en la planta potabilizadora de Las Catalinas, en Tejar de El Guarco. A pesar de que la concentración de arsénico es muy baja en el pozo La Rosita, se pudo cuantificar tanto arsenito como arseniato, prevaleciendo As(V).

El pozo con menor concentración de oxígeno disuelto es precisamente donde se encontró una combinación de arsenito y arseniato, quizá el OD no llega a oxidar todo el arsénico que se encuentra en el agua, o que la alta concentración de manganeso haga que el proceso de oxidación sea más lento. Aunque la literatura indica que el As(III) predomina en condiciones reductoras y el As(V) prevalece en condiciones oxidantes, no siempre esto se presenta, siendo una consecuencia el ambiente geoquímico de suelos y minerales así como de las condiciones hidrogeológicas específicas del acuífero, entre otros.

El análisis del perfil de perforación indicó que el pozo más profundo (Quintas Don Miguel) no es el que tiene menor concentración de oxígeno disuelto ya que en un pozo menos profundo (Santa Cecilia de El Amparo), fue posible cuantificar ambos estados de oxidación en proporciones similares. Esto puede verse influenciado por la turbulencia de las aguas en el proceso de bombeo, el cuál puede estar agregando oxígeno a las aguas antes de que entren a los filtros de remoción.

La concentración de sulfatos y nitratos en el agua de los pozos estudiados es inferior a 30 mg/L, en la literatura se recomienda emplear este método de separación de arsenito y arseniato sólo si la

concentración de sulfatos esté por debajo de 120 mg/L y de nitratos inferior a 200 mg/L, ya que estos aniones mayores compiten con el arseniato en el intercambio aniónico.

En el laboratorio fue posible verificar que las resinas no se saturaron en los muestreos en el campo, ya que en las simulaciones en el laboratorio empleando las mismas columnas de las giras, se obtuvieron recuperaciones aceptables de arsénico total, soluble, arsenito y arseniato en agua sintética: recuperación de arsénico total $\leq 99\%$, recuperación de arsénico soluble $\leq 99\%$, recuperación de arsenito $\leq 97\%$, recuperación de arseniato $\leq 97\%$.

Sería interesante desarrollar otro tipo de métodos de separación y cuantificación de estados de oxidación del arsénico, entre el sin número de posibilidades que ofrece hoy en día la química analítica, así como el estudio de otras de resinas aniónicas para la separación del As(III) y As(V). A pesar de que la determinación del oxígeno disuelto mediante el método de Winkler permite tener una noción de las condiciones de oxigenación de las aguas, sería interesante la determinación del potencial de oxidación- reducción de las aguas, sin embargo, en el periodo de desarrollo de esta investigación el LNA no contaba con estos equipos.

Este estudio de separación y cuantificación de estados de oxidación de arsénico complementaría el trabajo de AyA y otras instituciones que han trabajado en conjunto, para solucionar el problema del arsénico en las comunidades de Cañas, Bagaces y Los Chiles. A futuro, podrán tomarse decisiones sobre el punto de cloración del agua de los pozos y/o mejorar la tecnología de remoción de arsénico. En el caso de estas seis plantas de remoción de arsénico, el sistema de cloración se encuentra antes de la etapa de remoción, con el objetivo de asegurar que todo el arsénico se encuentre oxidado previamente ya que el medio adsorbente a base de dióxido de titanio remueve de forma más efectiva el As(V) que el As(III).

Sin embargo y de acuerdo a la experiencia de los ingenieros que han estado involucrados con estas plantas, el medio adsorbente pierde vida útil de forma más rápida cuando pasa agua clorada por él. Si ya se conocen los niveles de As(III) y As(V) presentes en el agua que entrará a los filtros presurizados, se podría optar por trasladar el sistema de cloración posterior a la etapa de remoción de arsénico, donde sólo se dosificaría con cloro para la desinfección del agua. Esto se traduciría en reducción de costos para AyA: se podría incrementar la vida útil del medio adsorbente y se reduciría el consumo de gas cloro.

6. Bibliografía

1. Agilent Technologies. (2011). *Manual del usuario ICP-MS serie 7700x*. USA.
2. Ahmed Baig, J., Gul Kazi, T., Qadir Shah, A., Abbas Kandhro, G., Imran Afridi, H., Balal Arain, M., y Jalbani, N. (2010). Speciation and evaluation of arsenic in surface water and groundwater samples: A multivariate case study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(5), 914–23. <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.01.002>
3. Akter, K. F., Chen, Z., Smith, L., Davey, D., y Naidu, R. (2005). Speciation of arsenic in ground water samples: A comparative study of CE-UV, HG-AAS and LC-ICP-MS. *Talanta*, 68(2), 406–415. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.09.011>
4. Alvarado Ramírez, J. A. (2013). *Recuperación de arsénico elemental (As 0) mediante electrodeposición de agua de rechazo originada en procesos de deionización capacitiva y ósmosis inversa*.(Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México. Recuperada de <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/6170/Tesis.pdf?sequence=1>
5. Alvarez Martín, F. J. (2012). Recuperación de Fe³⁺ mediante resinas de intercambio iónico. (Tesis).Recuperado de: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/5117/fichero/PROYECTO+RESINAS.pdf>
6. Aposhian, H. V., y Aposhian, M. M. (2006). Arsenic toxicology: Five questions. *Chemical Research in Toxicology*, 19(1), 1–13.
7. Barakat, M. A., y Ismat-Shah, S. (2013). Utilization of anion exchange resin spectra/gel for separation of arsenic from water. *Arabian Journal of Chemistry*, 6(3), 307–311. <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.10.011>
8. Barringer, J. L., y Reilly, P. A. (2013). Arsenic in groundwater : A summary of sources and the biogeochemical and hydrogeologic factors affecting arsenic occurrence and mobility. In *Current Perspectives in Contaminant Hydrology and Water Resources Sustainability* (pp. 83–100). <http://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/55354>
9. Bednar, A. J., Garbarino, J. R., Burkhardt, M. R., Ranville, J. F., y Wildeman, T. R. (2004). Field and laboratory arsenic speciation methods and their application to natural-water analysis. *Water Research*, 38(2), 355–64. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2003.09.034>
10. Bednar, A. J., Garbarino, J. R., Ranville, J. F., y Wildeman, T. R. (2002). Preserving the distribution of inorganic arsenic species in groundwater and acid mine drainage samples. *Environmental Science and Technology*, 36, 2213–2218. <http://doi.org/10.1021/es0157651>

11. Ben Issa, N., Rajaković-Ognjanović, V. N., Marinković, A. D., y Rajaković, L. V. (2011). Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins. *Analytica Chimica Acta*, 706(1), 191–8. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.015>
12. Carmona, M. D. (2007). El arsénico y la salud. En *Monografía XXII, Contaminación y Salud*. Recuperado de www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewfile/6007617
13. Chávez, M. (2009). Evaluación de dos técnicas analíticas para la especiación de arsénico en aguas superficiales del Sur del Perú. *Rev Peru Med Exp Salud Publica*, 26(1), 20–26.
14. Chen, M.-L., Ma, L.-Y., y Chen, X.-W. (2014). New procedures for arsenic speciation: a review. *Talanta*, 125, 78–86. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.02.037>
15. Chris Le, X., Lu, X., y Li, X.-F. (2004). Arsenic speciation. *Analytical Chemistry*, 1, 27A–33A.
16. Comisión Científica Origen del Arsénico. (2014). *Investigación geológica, hidrogeológica e hidrogeoquímica sobre el origen del arsénico en la zona de Cañas- Bagaces y alrededores*. Convenio Específico de Cooperación Técnica entre la Universidad de Costa Rica y el Instituto Costarricense de Acueductos y Alcantarillados. San José.
17. Cubadda, F., Ciardullo, S., D'Amato, M., Raggi, A., Aureli, F., y Carcea, M. (2010). Arsenic contamination of the environment-food chain: A survey on wheat as a test plant to investigate phytoavailable arsenic in italian agricultural soils and as a source of inorganic arsenic in the diet. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(18), 10176–10183. <http://doi.org/10.1021/jf102084p>
18. Currie, L. A. (1995). International Union of Pure Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection Nomenclature in evaluation of analytical methods, including detection and quantification Capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67(10), 1699–1723.
19. Defensoría de Los Habitantes. (2014). *Informe de avance de la investigación de oficio sobre el problema de contaminación del agua con arsénico en poblados de Guanacaste y la zona Norte del país*. San José, Costa Rica. Recuperado de http://dhr.go.cr/biblioteca/resoluciones/informe_arsenico.pdf
20. Dittmar, T. (2004). Hydrochemical processes controlling arsenic and heavy metal contamination in the Elqui river system (Chile). *The Science of the Total Environment*, 325(1-3), 193–207. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.11.005>
21. Fernández Hernández, J. L. (2013). *Aplicación de la tecnología de intercambio iónico en la purificación de ácido fluorhídrico*. (Tesis de doctorado). Universidad de Cantabria. Santander, España.

22. Fields, K. A., Chen, A., y Wang, L. (2000). *Arsenic removal from drinking water by coagulation-filtration and lime softening plants.*(U.S. Environmental Protection Agency, EPA/600/R-00/063 (NTIS PB2001-100152). Washington, D.C., USA.
23. Filella, M. (noviembre de 2010). *Especiación de metales en aguas naturales.*Seminario organizado por Red para el Análisis de la Calidad Ambiental en América Latina. San José, Costa Rica.
24. Flora, S. J. S. (2015). Arsenic: Chemistry, occurrence, and exposure. En *Handbook of Arsenic Toxicology* (pp. 1–49). <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-418688-0.00001-0>
25. García, R. (2011). Trucos y consejos en ICP-MS [Diapositivas de power point]. Recuperado de http://www.agilent.com/cs/library/eseminars/public/trucos_consejos.pdf
26. Gasque Silva, L. (2013). Arsénico, el elemento inclasificable. *Educación Química*, 24, 495–500. [http://doi.org/10.1016/S0187-893X\(13\)72519-9](http://doi.org/10.1016/S0187-893X(13)72519-9).
27. Gómez-Ariza, J. L., Sánchez-Rodas, D., Giráldez, I., y Morales, E. (2000). A comparison between ICP-MS and AFS detection for arsenic speciation in environmental samples. *Talanta*, 51(2), 257–68. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18967857>
28. Gong, G., y O’Bryant, S. E. (2012). Low-level arsenic exposure, AS3MT gene polymorphism and cardiovascular diseases in rural Texas counties. *Environmental Research*, 113, 52–7. <http://doi.org/10.1016/j.envres.2012.01.003>
29. Gong, Z., Lu, X., Watt, C., Wen, B., He, B., Mumford, J., y Le, X. C. (2006). Speciation analysis of arsenic in groundwater from Inner Mongolia with an emphasis on acid-leachable particulate arsenic. *Analytica Chimica Acta*, 555(1), 181–187. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2005.08.062>
30. Hagiwara, K., Inui, T., Koike, Y., Aizawa, M., y Nakamura, T. (2015). Speciation of inorganic arsenic in drinking water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry after in situ preconcentration with miniature solid-phase extraction disks. *Talanta*, 134, 739–744. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.12.027>
31. Haxton, K. (2011). All about arsenic. *Nature Chemistry*, 3(9), 744. <http://doi.org/10.1038/nchem.1118>
32. Herrera, A. G. (2003). *Guía para la selección de resinas de intercambio iónico.* (Tesis inédita). Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
33. Hsieh, Y., y Jiang, S. (2012). Application of HPLC-ICP-MS and HPLC-ESI-MS Procedures for Arsenic Speciation in Seaweeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 2083–2089.

34. Inauen, J., Hossain, M. M., Johnston, R. B., y Mosler, H.-J. (2013). Acceptance and use of eight arsenic-safe drinking water options in Bangladesh. *PloS One*, 8(1), e53640. <http://doi.org/10.1371/journal.pone.0053640>
35. Jain, C., y Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*, 34(17), 4304–4312. [http://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00182-2](http://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00182-2)
36. Karthikeyan, S., y Hirata, S. (2004). Ion chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry determination of arsenic species in marine samples. *Applied Organometallic Chemistry*, 18(7), 323–330. <http://doi.org/10.1002/aoc.642>
37. Komorowicz, I., y Barańkiewicz, D. (2011). Arsenic and its speciation in water samples by high performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry--last decade review. *Talanta*, 84(2), 247–61. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.10.065>
38. Kumar, A. R., y Riyazuddin, P. (2010). Preservation of inorganic arsenic species in environmental water samples for reliable speciation analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 29(10), 1212–1223. <http://doi.org/10.1016/j.trac.2010.07.009>
39. Kumar Singh, M., y Kumar, A. (2012). A Global problem of arsenic in drinking water and its mitigation- a review. *International Journal of Advanced Engineering Technology*, (1), 196–203.
40. Lillo, J. (2013). Peligros geoquímicos : arsénico de origen natural en las aguas. Grupo de Estudios de Minería y Medioambiente (Textos y cursos on-line). Recuperado de [https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-15564/Peligros geoquímicos del arsénico - Javier Lillo.pdf](https://www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-15564/Peligros%20geoqu%C3%ADmicos%20del%20ars%C3%A9nico%20-%20Javier%20Lillo.pdf)
41. Litter, M. I., Armienta, M. A., y Farías, S. S.(Eds.). (2009). *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos*. IBEROARSEN.Argentina: CYTED.
42. Litter, M., Sancha, A., y Ingallinella, A. (Eds.). (2010). *Tecnologías económicas para el abatimiento de arsénico en aguas*. IBEROARSEN. Argentina: CYTED.
43. Ma, J., Sengupta, M. K., Yuan, D., y Dasgupta, P. K. (2014). Speciation and detection of arsenic in aqueous samples: a review of recent progress in non-atomic spectrometric methods. *Analytica Chimica Acta*, 831, 1–23. <http://doi.org/10.1016/j.aca.2014.04.029>
44. Malik, A. K., Kaur, V., y Kumar, S. (2012). Metal Speciation. *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications*, 715–755. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-384862-8.00022-4>
45. Mandal, B. K., Ogra, Y., Anzai, K., y Suzuki, K. T. (2004). Speciation of arsenic in biological samples. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 198(3), 307–18. <http://doi.org/10.1016/j.taap.2003.10.030>

46. Marlborough, S. J., y Wilson, V. L. (2015). Arsenic speciation driving risk based corrective action. *Science of The Total Environment*, 520, 253–259. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.037>
47. McCleskey, R. B., Nordstrom, D. K., y Maest, A. S. (2004). Preservation of water samples for arsenic(III/V) determinations: an evaluation of the literature and new analytical results. *Applied Geochemistry*, 19(7), 995–1009. <http://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.003>
48. Miller, J. N., y Miller, J. C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Cuarta edición. Editorial Pearson Education S.A.: Madrid.
49. Ministerio de Salud. (2015). *Reglamento para la Calidad del Agua Potable. Decreto N° 38924-S*. Gobierno de Costa Rica. San José, Costa Rica.
50. Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., y Van der Bruggen, B. (2013). Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: a critical assessment of technological solutions. *Chemosphere*, 92(2), 157–70. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.097>
- Moreno Jiménez, E. (2010). *Recuperación de suelos mineros contaminados con arsénico mediante fitotecnologías*. (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
51. Nearing, M. M., Koch, I., y Reimer, K. J. (2014). Complementary arsenic speciation methods: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 99, 150–162. <http://doi.org/10.1016/j.sab.2014.07.001>
52. OMS. (2008). *Guías para la calidad del agua potable [recurso electrónico]: incluye el primer apéndice. Vol. I: Recomendaciones. Tercera edición*. Ginebra, Suiza. Recuperado de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_full_lowres.pdf?ua=1
53. OMS. (2012). *Arsénico, Nota descriptiva N°372*. Recuperado de: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs372/es/>
54. Ortega Arica, K. Y. (2009). *Recuperación de oro desde soluciones cianuradas por intercambio iónico en la compañía minera acuífera Santa Rosa S.A.* (Tesis). Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú.
55. Poder Ejecutivo. Declaratoria de emergencia sanitaria debido a la presencia de arsénico en concentraciones superiores a los 10 µg/L en algunas comunidades de Guanacaste y Alajuela. Decreto Ejecutivo N° 37072-S (2012). San José, Costa Rica: La Gaceta.
56. Poder Ejecutivo. Declaratoria de emergencia sanitaria debido a la presencia de arsénico en concentraciones superiores a los 10 µg/L en algunas comunidades de Guanacaste y Alajuela. Decreto Ejecutivo N° 38524-S (2014). San José, Costa Rica: La Gaceta.

57. Quintanilla, B., Del Razo, L. M., y Cebrián, M. E. (1997). Capítulo 15. Arsénico. En *Introducción a la Toxicología Ambiental* (pp. 247–261). México D.F., México.
58. Rahmi, D., Zhu, Y., Fujimori, E., Umemura, T., y Haraguchi, H. (2007). Multielement determination of trace metals in seawater by ICP-MS with aid of down-sized chelating resin-packed minicolumn for preconcentration. *Talanta*, 72(2), 600–6. <http://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.11.023>
59. Rice, E. W., Baird, R. B., y Eaton, A. D. (Eds.). (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Edición 22). Association, American Public Health Association, American Water Works Federation, Water Environment.
60. Rodríguez, J. Á. (2012a). *Principios básicos de la técnica de ICP-MS*. Agilent Technologies.
61. Rodríguez, J. Á. (2012b). *Trucos y consejos para una medida de calidad en ICP-MS. Solución de problemas*, [Presentación de power point]. Recuperado de [http://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/2_Trucos y consejos para una medida de calidad en ICPMS.pdf](http://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/2_Trucos_y_consejos_para_una_medida_de_calidad_en_ICPMS.pdf)
62. Ronkart, S. N., Laurent, V., Carbonnelle, P., Mabon, N., Copin, A., y Barthélemy, J.-P. (2007). Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAAV, DMAAV and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS. *Chemosphere*, 66(4), 738–45. <http://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.056>
63. Sankar, M. S., Vega, M. A., Defoe, P. P., Kibria, M. G., Ford, S., Telfeyan, K., y Datta, S. (2014). Elevated arsenic and manganese in groundwaters of Murshidabad, West Bengal, India. *Science of the Total Environment*, 488-489(1), 570–579. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.077>
64. Sharma, V. K., y Sohn, M. (2009). Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35(4), 743–59. <http://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005>
65. Sigrist, M. (2009). *Metodologías combinadas de análisis en línea. Estudios de especiación de arsénico inorgánico en aguas subterráneas*. (Tesis de doctorado). Universidad de Buenos Aires. Buenos Aires, Argentina
66. Smedley, P. L., y Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17(5), 517–568. [http://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](http://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
67. Sorg, T. J., Chen, A. S. C., y Wang, L. (2014). Arsenic species in drinking water wells in the USA with high arsenic concentrations. *Water Research*, 48, 156–69. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.016>

68. Sugár, É., Tatár, E., Zárny, G., y Mihucz, V.G. Field separation based speciation analysis of inorganic arsenic in public well water in Hungary.(2013). *Microchemical Journal*, 107,131-135. <http://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.025>
69. Thomas, M. A. (2007). *The Association of Arsenic With Redox Conditions , Depth , and Ground-Water Age in the Glacial Aquifer System of the Northern United States*. (U.S. Geological SurveyScientific Investigation Report 2007-5036). Virginia, Estados Unidos: National Water Quality Assesment Program.
70. Thomas, R. (2002). A Beginner's Guide to ICP-MS. *Spectroscopy*, 16(4).
71. Vega, L. (2009). Mecanismos Moleculares de los Efectos Biológicos del Arsénico. *Mensaje Bioquímico*, 23,(33), 49–60. Recuperado de <http://bq.unam.mx7mensajebioquimico>
72. Voice, T. C., Flores Del Pino, L. V, Havezov, I., y Long, D. T. (2011). Field Deployable Method for Arsenic Speciation in Water. *Physics and Chemistry of the Earth*, 36(9-11), 436–441. <http://doi.org/10.1016/j.pce.2010.03.027>
73. Wang, J. S., y Wai, C. M. (2004). Arsenic in Drinking Water — A Global Environmental Problem. *Journal of Chemical Education*, 81(2), 207–213. <http://doi.org/10.1021/ed081p207>

7. Anexos

Anexo 7.1. Cadena de custodia empleada en los muestreos

Cadena de custodia

Nombre de la planta _____

Cantón: _____

Provincia: _____

Fecha de muestreo: _____

Hora de inicio del muestreo: _____

Hora de finalización del muestreo: _____

Condiciones climáticas a la hora del muestreo: _____

Código de botellas de acuerdo al kit empleado:

___A ___B ___C

___A-1 ___B-1 ___C-1

Temperatura de la muestra: _____

pH de la muestra: _____

Número de hielera: _____

Observaciones:

Anexo 7.2. Muestra de cálculo de los límites de confianza de la pendiente y el intercepto del gráfico de arsénico soluble versus arsénico total.

Estadística de la regresión de la recta de As filtrado vs As total	
Coeficiente de correlación múltiple	0,9983
Coeficiente de determinación R ²	0,9967
R ² ajustado	0,9965
Error típico	0,6370
Observaciones	33

	Coeficientes	Error típico	Probabilidad
Intercepción	-0,0928	0,0243	0,7065
Pendiente	0,9963	0,0104	0,0000

Cálculo de límites de confianza

El cálculo de incertidumbres se realiza a un intervalo de confianza del 95%, con un valor de t de student de 2,042 (2 colas, p=0,025) para un total de 33 observaciones y 31 grados de libertad para la relación lineal.

Cálculo del límite de confianza de la pendiente:

$$m \pm tS_m \quad (1)$$

$$0,9963 \pm 2,042 \times 0,0104$$

Cálculo del límite de confianza del intercepto:

$$b \pm tS_b \quad (2)$$

$$-0,0928 \pm 2,042 \times 0,2443$$

Cálculo límites de confianza	Inferior 95%	Superior 95%
Pendiente (m)	0,9750	1,0175
Intercepto (b)	-0,5916	0,4961

El límite de confianza de la pendiente incluye al 1 y el límite de confianza del intercepto incluye al 0. Por lo tanto, no hay diferencia significativa entre la concentración de arsénico total y la concentración de arsénico soluble.

Anexo 7.3. Muestra de cálculo de incertidumbre

Incertidumbre para determinación del Arsénico total

Modelo Matemático : Regresión Lineal

$$Y = mx + b$$

$$I_r = mc + b$$

I_r = Intensidad relativa

m = Pendiente

c = concentración

b = intercepto

Diagrama Causa-Efecto

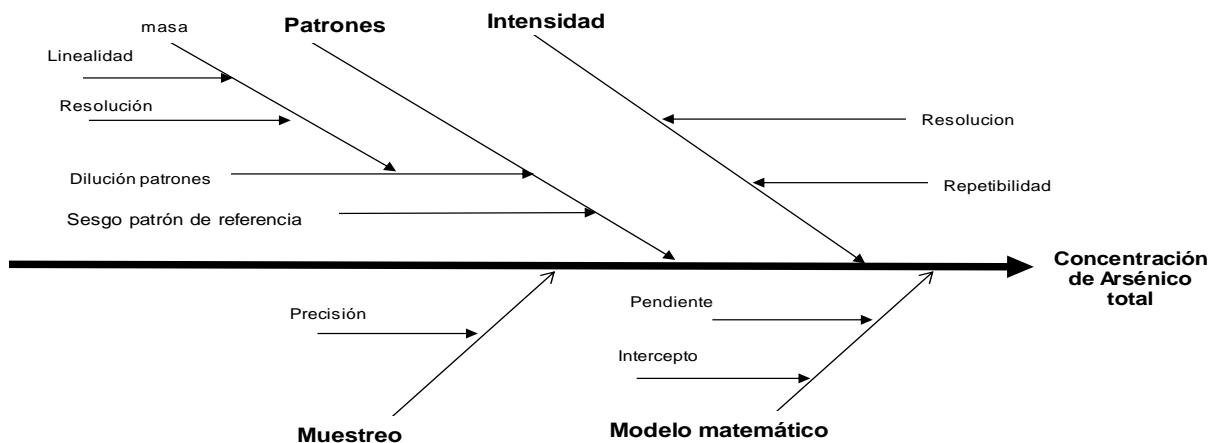


Figura 31. Diagrama de causa-efecto de la concentración de arsénico total.

1) Intensidad

a) Resolución

División de la escala:

La mínima intensidad que lee el EM-PAI es de 0,01 cps.

Resolución de escala digital se le asigna una distribución de $2\sqrt{3}$

$$d = 0,01 \text{ cps}$$

$$\mu = d/2\sqrt{3}$$

$$\mu = 0,01/2\sqrt{3}$$

$$\mu_{\text{resolución}} = 0,003 \text{ cps}$$

b) Repetibilidad

Se efectuaron 7 mediciones del estándar de referencia de As de 0,5 $\mu\text{g/L}$. Dichas repeticiones fueron cuantificadas un mismo día (mismas condiciones instrumentales).

	Intensidad (cps)	Concentración (0,5 $\mu\text{g/L}$)
	1252,47	0,49
	1252,65	0,50
	1252,72	0,50
	1252,67	0,50
	1252,91	0,51
	1252,60	0,50
	1252,71	0,51
Promedio	1252,70	0,50
Desv. Est	0,13	0,01
μ_{rep}	0,05	-

La incertidumbre de la repetibilidad se calculó de la siguiente manera:

$$\mu_{\text{repetibilidad}} = \frac{\text{Desv.Est.}}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

$\mu_{\text{combinada}}$ de la intensidad = 0,050 cps

2) Incertidumbre debido al modelo de matemático (ver anexo 7.4)

Incertidumbre de la pendiente

$$\mu_m = 4,2$$

a) Incertidumbre estándar del intercepto

$$\mu_b = 45,1$$

b) Incertidumbre combinada de la concentración de arsénico debido al modelo matemático

$$\mu_{\text{combinada intensidad}} = 0,03 \mu\text{g/L}$$

3) Incertidumbre en la preparación de los patrones de referencia (ver anexo 7.4)

1) Incertidumbre masa de estándares de referencia

$$\mu_{\text{Patrón 2}}: 0,5 \mu\text{g/L} = 0,04 \mu\text{g/L}$$

2) Incertidumbre evaluada como sesgo de la lectura de la concentración del patrón de referencia de

As de 0,5 $\mu\text{g/L}$.

	Intensidad
	1250,07
	1306,74
	1111,72
	1278,40
	1166,72
	1200,60
	1116,72
Promedio	1204,42
Desv. Est.	77,19

$$\mu_{\text{sesgo}} = C1 \times [(\text{Valor promedio} - V \text{ teórico}) / V \text{ teórico}] \quad C1: \text{Calculada de la regresión lineal}$$

$$\mu_{\text{sesgo}} = C1 \times [0,51 - 0,50 / 0,5]$$

$$\mu_{\text{sesgo}} = C1 \times 0,02$$

$$\mu_{\text{sesgo}} = 0,48 \times 0,02 \mu\text{g/L}$$

$$\mu_{\text{sesgo}} = 0,0096 \mu\text{g/L}; 0,01 \mu\text{g/L}$$

Incertidumbre combinada calibración patrones de referencia:

$$\mu_{\text{calibración Patrones}}: \sqrt{\mu_{\text{patrones referencia}}^2 + \mu_{\text{sesgo}}^2}$$

$$\mu_{\text{calibración Patrones}}: \sqrt{0,04 + 0,009}$$

$$\mu_{\text{calibración Patrones}}: 0,04 \mu\text{g/L}$$

4) Incertidumbre asociada al muestreo (Precisión)

Cuantificación de una misma muestra de agua tomada siete veces el mismo día en la planta de remoción de As de Bebedero de Cañas

	Concentración As total (µg/L)
	13,8
	13,8
	13,7
	13,9
	14,1
	13,9
	13,9
Promedio	13,9
Desv. Est (s).	0,13
µ precisión	0,05

La incertidumbre en la precisión se calculó como: $\mu \text{ precisión} = \frac{s}{\sqrt{n}}$ (4)

s=0,13

n=7 observaciones

Incertidumbre combinada total

$\mu_{\text{combinada}} = \text{Conc. As } (\mu\text{g/L}) \cdot \sqrt{\mu_{\text{Intensidad}}^2 + \mu_{\text{modelo}}^2 + \mu_{\text{Concentración Patrones}}^2 + \mu_{\text{Precisión muestreo}}^2}$

$\mu_{\text{combinada}} = 0,5 \cdot \sqrt{0,05^2 + 0,03^2 + 0,04^2 + 0,05^2}$

$\mu_{\text{combinada}} = 0,05$

Incertidumbre expandida

Factor de cobertura, k=2 al 95% de confianza

$\mu_{\text{expandida}}: U = 0,05 \times 2 = 0,1 \mu\text{g/L}$

Concentración arsénico total = $(0,5 \pm 0,1) \mu\text{g/L}$

Anexo 7.4. Valoración estadística de la curva de calibración de arsénico

Se tomaron siete datos de concentración y de la intensidad de arsénico (cps) de cada uno de los siete puntos de la curva de calibración, para un N=49.

Los puntos de la curva de calibración son: 0 µg/L; 0,5 µg/L; 5,0 µg/L; 12,5 µg/L; 25,0 µg/L, 100,0 µg/L, 300,0 µg/L .

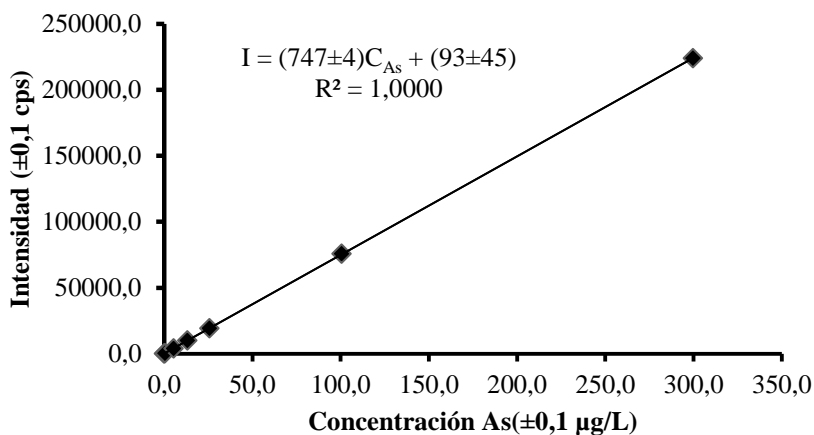


Figura 32. Ejemplo de la curva de calibración para la cuantificación de arsénico total

De acuerdo a las concentraciones obtenidas y la relación de intensidades obtenida se calcula el coeficiente de correlación, pendiente, intercepto, concentraciones promedio (x_m) e intensidades promedio (y_m) de acuerdo a las siguientes formulas:

Coefficiente de correlación:
$$r_{xy} = \frac{\sum xy}{\sqrt{\sum x^2 \sum y^2}} \quad (5)$$

Pendiente:
$$m = \frac{(x_i - x_m)(y_i - y_m)}{(x_i - x_m)^2} \quad (6)$$

Intercepto:
$$\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m)(y_i - y_m)}{\sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2} \quad (7)$$

Parámetro	Valor
Coefficiente de correlación (R)	0,9919
Pendiente	2032,1
Intercepto	202,8
\bar{X}	8,6
\bar{Y}	17709,1

El Y_i se calcula a partir de la fórmula:

$$Y = mX_i + b \quad (8)$$

Donde X_i es cada concentración individual, m y b son los calculados anteriormente.

A partir de las formulas se calcula el error típico ($S_{y/x}$), error de la pendiente (S_m) y error del intercepto (S_b).

Desvío estándar de los residuos de la regresión o error típico:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{(y_i - Y_i)^2}{m-2}} \quad (9)$$

Incertidumbre en la pendiente:

$$s_m = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{(x_i - \bar{x})^2}} \quad (10)$$

Incertidumbre en el intercepto:

$$s_b = s_{y/x} \sqrt{\frac{x_i^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (11)$$

Parámetro	Valor
$S_{y/x}$	445,4
S_m	4
S_b	45

A partir de la ecuación lineal: $I_r = mC + b$ se despeja C para conocer la concentración calculada a partir del modelo matemático.

$$I_r = (2032 \pm 4)C + (202 \pm 45) \quad (12)$$

$$C = \frac{I_r - b}{m} \quad (13)$$

El valor de intensidad relativa empleado es el promedio de cps de un patrón de arsénico de 0,5 µg/L

$$C = \frac{1204-202}{2032} = 0,49 \mu\text{g/L} \quad (14)$$

La incertidumbre de la intensidad calculada anteriormente se combinó con la incertidumbre de la pendiente (S_m) e incertidumbre del intercepto (S_b) para calcular la incertidumbre de C de acuerdo al modelo matemático.

Incertidumbre Combinada de la concentración:

$$\mu_{\text{Concentración}} = \sqrt{(\mu_{\text{intensidad}}/\text{intensidad})^2 + (\mu_{\text{pendiente}}/\text{pendiente})^2 + (\mu_{\text{intercepto}}/\text{intercepto})^2}$$

$$\mu_{\text{Concentración}} = 0,03 \mu\text{g/L}.$$

Anexo 7.5. Cálculo de la incertidumbre de la masa del material de referencia (MR)

Incertidumbre de la masa:

Los patrones se hacen pesados para evitar el uso de material volumétrico (vidrio).

a) Incertidumbre por linealidad de la balanza analítica

Según certificado de la balanza, distribución normal, 95%:

Incertidumbre expandida ámbito de 50 g (k=2, 95%): $\pm 0,00011$ g

$$\mu_{\text{calibración}} = 0,00011/2 = 5,5 \times 10^{-5} \text{ g}.$$

b) Incertidumbre por resolución de la balanza analítica

Distribución rectangular

$$\mu_{\text{lectura}} = 0,0001 \text{ g}$$

$$\mu_{\text{lectura}} = 0,00011/2\sqrt{3} = 3,2 \times 10^{-5} \text{ g}.$$

Incertidumbre combinada de la masa

$$\mu_{\text{combinada}} = \sqrt{\mu_{\text{calibración}}^2 + \mu_{\text{lectura}}^2}$$

$$\mu_{\text{combinada masa}} = \sqrt{(5,5 \times 10^{-5} \text{ g})^2 + (3,2 \times 10^{-5} \text{ g})^2}$$

$$\mu_{\text{combinada masa}} = 6,4 \times 10^{-5} \text{ g}$$

- Las disoluciones empleadas como MR son multielementales y se emplearon 3 diferentes (sólo la MR-02 contiene arsénico total) haciendo una mezcla de las mismas ya que en EM-PAI la cuantificación es multielemental.

- De la solución MR-01 se pesó 1,0 g, de la solución MR-02 se pesó 0,5 g y de MR-03 se pesó 0,5 g. Finalmente se llevó a un peso de 50,0 g de agua (aforo).
- Previamente se calcularon las densidades tanto del agua de dilución como de MR-01, MR-02 y MR-03, pesando 10 veces 0,5 mL y 1,0 mL, obteniendo un promedio de estas repeticiones.

Incertidumbre por dilución de los materiales de referencia:

Concentración de la mezcla de los MR:

Para MR-02:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad C_2 = (50 \mu\text{g/mL} \times V_0,500 \text{ g}) / V_{50,15 \text{ g}}; \quad C_{2(\text{mezcla})} = 0,50 \mu\text{g/mL}$$

Para MR-01 y MR-03 se utiliza la misma ecuación:

$$\text{Concentración de MR-01: } 50 \mu\text{g/mL}; \quad C_{2(\text{mezcla})} = 1,96 \mu\text{g/mL}$$

$$\text{Concentración de MR-03: } 10 \mu\text{g/mL}; \quad C_{2(\text{mezcla})} = 0,10 \mu\text{g/mL}$$

Antes de preparar los patrones se realiza una mezcla intermedia de MR-01 y MR-02 de 50 mL (50 g).

En esta mezcla intermedia se combinan las incertidumbres de los MR (reportadas por el fabricante), así como las incertidumbres en las masas de las alícuotas pesadas de cada MR y la masa de agua de dilución para aforo hasta 50,0 g.

$$\mu_{\text{As en mezcla}} = \text{Conc. Patrón As} \times \sqrt{(\mu_{\text{Conc. MR-01}} / \text{Conc. MR-01})^2 + (\mu_{\text{Conc. MR-02}} / \text{Conc. MR-02})^2 + (\mu_{\text{masa alícuota MR-01}} / \text{alícuota MR-01})^2 + (\mu_{\text{masa alícuota MR-02}} / \text{masa alícuota MR-02})^2 + (\mu_{\text{masa dilución a 50,0 g}} / \text{dilución a 50,0 g})^2}$$

El fabricante de los MR reporta una incertidumbre de 0,5% ($\pm 0,005 \mu\text{g/mL}$).

La incertidumbre de la masa (balanza analítica) es de $6,4 \times 10^{-5} \text{ g}$.

$$\mu_{\text{As en mezcla}} = 0,5 \mu\text{g/mL} \times \sqrt{[(0,005 \mu\text{g/mL} / 100,0 \mu\text{g/mL})^2 + (0,005 \mu\text{g/mL} / 50,0 \mu\text{g/mL})^2 + (6,4 \times 10^{-5} \text{ g} / 0,98 \text{ g})^2 + (6,4 \times 10^{-5} \text{ g} / 0,5 \text{ g})^2 + (6,4 \times 10^{-5} \text{ g} / 5,01 \text{ g})^2]} = 0,01 \mu\text{g/mL}$$

Incertidumbre expandida: $U = 8,5 \times 10^{-5} \times 2 = 0,0002 \mu\text{g/mL}$, factor de cobertura de $k=2$.

Concentración de arsénico en la mezcla de MR: $(0,5000 \pm 0,0002) \mu\text{g/mL}$.

Incertidumbre asociada a las masas de las alícuotas para preparar los patrones de la curva de calibración

Muestra de cálculo para primer patrón de arsénico total de 0,5 µg/L.

$$\mu_{\text{Patrón}} = C_{\text{patrón}} \cdot \sqrt{(\mu_{\text{conc. mezcla/conc. mezcla}})^2 + (\mu_{\text{masa mezcla/masa mezcla}})^2 + (\mu_{\text{masa MR-03/masa MR-03}})^2 + (\mu_{\text{masa aforo/masa aforo}})^2}$$

$$\mu_{\text{Patrón}} = 0,5 \mu\text{g/L} \cdot \sqrt{[(20 \mu\text{g/L} / 500 \mu\text{g/L})^2 + (6,4 \times 10^{-5} \text{ g} / 0,05001 \text{ g})^2 + (6,4 \times 10^{-5} \text{ g} / 0,0500 \text{ g})^2 + (6,4 \times 10^{-5} \text{ g} / 50,15 \text{ g})^2]} =$$

$$\mu_{\text{Patrón}} = 0,02 \mu\text{g/L}$$

Incertidumbre expandida de patrón= U= 0,02 µg/L x 2=0,04 µg/L, factor de cobertura de k=2

Primer patrón de curva de calibración de As total: (0,50±0,04) µg/L.