

Verificación interna de un método para la determinación de arsénico en aguas, mediante su especiación

Internal verification of a method for the determination of arsenic in waters through its

María Elena López -Vega¹, <http://orcid.org/0000-0002-0483-6716>

Surey Ramírez -González ¹, <http://orcid.org/0000-0002-5900-5442>

Arlettis Más-Ramos², <http://orcid.org/0009-0000-7767-6314>

¹ Centro de Estudio de Química Aplicada. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Villa Clara, Cuba

² Oficina de Regulación y Seguridad Ambiental. CITMA, Villa Clara, Cuba

Autor para la correspondencia: marialv@uclv.edu.cu y sureyrg@uclv.edu.cu

RESUMEN

La especiación de arsénico en matrices ambientales representa un gran desafío para países en desarrollo, siendo necesario emplear técnicas analíticas de fácil acceso. Se precisa la especiación, ya que los compuestos de As (III) pueden resultar hasta 10 veces más tóxicos que los de As (V). En el presente trabajo se establecen las condiciones experimentales para la cuantificación mediante especiación de As (V) y As (III) y fosfatos en aguas, utilizando el método espectrofotométrico del ácido ascórbico. En tal sentido se verificó el método, evaluándose los parámetros de desempeño: linealidad, precisión, límite de detección y cuantificación, comprobándose que son adecuados para las determinaciones de estos analitos. El método propuesto además fue usado para la cuantificación de As (V) y As (III) en aguas residuales de un proceso de extracción de oro.

Palabras clave: arsénico; especiación; verificación; aguas.

ABSTRACT

Arsenic speciation in environmental matrices represents a great challenge for developing countries, requiring the use of easily accessible analytical techniques. Speciation is required, since As (III) compounds can be up to 10 times more toxic than As (V) compounds. In the present work the experimental conditions for the quantification by speciation of As (V) and As (III) and phosphates in waters are based, using the spectrophotometric method of ascorbic acid. In this sense, the method was verified, evaluating the parameters of linear performance, precision, detection limit and quantification, verifying that are adequate for the determinations of these analytes. The proposed method was also used for the quantification of As (V) and As (III) in wastewater from a gold extraction process.

Keywords: arsenic; speciation; verification; waters

Recibido: 5/9/2023

Aprobado: 5/11/2023

Introducción

La contaminación por metales pesados en lugares cercanos a procesos mineros, constituye una preocupación real en varios países debido a la generación de grandes volúmenes de residuos líquidos y sólidos. Específicamente en procesos de extracción de oro son vertidos al medio ambiente metales altamente tóxicos para el hombre y demás organismos vivos como plomo, mercurio, cadmio, arsénico, níquel y cobalto.⁽¹⁾ Tal es el caso de la presencia de elementos químicos tóxicos en las inmediaciones del Yacimiento Delita (Isla de la Juventud). Un estudio de evaluación de riesgos identificó el arsénico (As) como el principal contaminante crítico en esta área y mostró que los relaves tenían altas concentraciones del mismo (hasta 3,5%).⁽²⁾

Se presenta también la bahía de Cayo Moa, situada al noreste de la provincia de Holguín, donde la actividad minero metalúrgico han producido alteraciones en sus costas. Yosbanis y colaboradores demostraron a partir del Factor de Contaminación que la región presenta una

contaminación importante por As, Cu y Zn. El punto de mayor contaminación de As fue elevado y se asocia al vertimiento de residuales industriales en las cuencas aledañas a la bahía.⁽³⁾

En la región central del país, no existen grandes yacimientos de minerales. Sin embargo, se procesan algunos extraídos de diferentes zonas para el beneficio de oro, debido al alto costo del metal en el mercado internacional. Las menas contienen arsenopirita, por lo que para el monitoreo ambiental se considera necesaria la especiación de As. La entidad dedicada al proceso está ubicada dentro de la zona o cuenca del río Zaza, muy cercana al área de nacimiento del curso fluvial más importante de la región central cubana.

La determinación y especiación de As es de vital importancia para los ecosistemas en caso de vertido o ruptura de la presa, debido a la existencia de pocos estudios sistemáticos de impacto ambiental en la zona, falta de información sobre el comportamiento geoquímico de los diferentes residuos y contaminantes generados en suelos aledaños a la planta y su influencia en la contaminación de las aguas subterráneas. Por tal motivo se hace necesario un control riguroso de las aguas residuales y naturales de la zona, debido a la posible contaminación del acuífero.⁽¹⁾ Existen varios métodos reportados en la literatura para la determinación de las especies de arsénico presentes en aguas de modo general.^(4,5,6) La mayoría de estos métodos emplean materiales y equipamiento de laboratorio de última generación, los cuales además de ser muy costosos algunos generan residuos muy tóxicos.

El método del Ácido Ascórbico estandarizado para la determinación de fosfatos en aguas y aguas residuales, el cual fue modificado por Jonhson y Pilson para lograr determinar especies de arsénico presentes en aguas y posteriormente optimizado por varios investigadores, ha resultado ser una opción económica, de fácil aplicación y con resultados comparables con los que emplean tecnología avanzada. Este método colorimétrico además brinda como ventaja que puede ser empleado in-situ, si se cuenta con un espectrofotómetro portátil o de campo.⁽⁷⁾

Este trabajo se basa en ajustar a las condiciones de nuestro laboratorio, la investigación desarrollada por Hu y colaboradores⁽⁸⁾, relacionada con el montaje de la técnica analítica de determinación de especies de arsénico As (V) y As (III), así como los fosfatos,. El método se basa en la formación de los complejos $[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ y $[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)]^{3-}$, ambos con fuerte

absorción a 880 nm. En tanto, el As (III) no forma complejo. Se emplea permanganato de potasio y tiourea como oxidante y reductor respectivamente, para lograr la determinación por especiación y poder restar los fosfatos.⁽⁸⁾

Una vez desarrollado el método antes descrito, se hace imprescindible verificarlo con vistas a comprobar la confiabilidad de los resultados obtenidos. Por tal motivo, el objetivo de la investigación es evaluar el desempeño del método espectrofotométrico para la determinación de As (III) y As (V) mediante su especiación, en los laboratorios del Centro de Estudio de Química Aplicada, perteneciente a la Universidad Central Marta Abreu de Las Villas.

Materiales y métodos

Equipos, materiales y muestreo

Las determinaciones se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis L6S de procedencia China con cubetas de 1 cm de camino óptico. Toda la cristalería y el equipamiento utilizado en los análisis fueron verificados y calibrados por la Oficina Territorial de Normalización de Villa Clara (OTN). Los reactivos empleados fueron de calidad analítica.

Para el análisis de muestras problema, se preparó una muestra integrada a partir de aguas residuales de la presa de cola (PC) y lagunas de emergencia (LEA y LEB) de La Unidad Empresarial de Base (UEB) “Producciones Mineras Placetas”, perteneciente a la provincia Villa Clara, Cuba. Las mismas fueron colectadas en envases de polietileno y transportadas al laboratorio para su posterior análisis.

Procedimiento

Se transfirió una alícuota de la muestra a un matraz de 50 mL. Se añadió al mismo 0,1 mL de solución de Fosfato de Potasio de concentración 10 μ M y se acidifica con ácido clorhídrico 1 %. Posteriormente se enrasa el frasco volumétrico. Luego se tomaron tres fracciones de la muestra de 10 mL cada una y se añadieron en matraces de 25 mL, las que serán identificadas como fracciones A, B y C. Se le añade a la fracción A, 1 mL del reactivo oxidante permanganato de potasio (KMnO_4). A la fracción B se le añade 1 mL de agua desionizada y a la fracción C se le

añade 1 mL del reactivo reductor tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$). Se dejan reposar por espacio de 30 minutos. Transcurrido este tiempo se les adiciona a las tres fracciones 1mL del reactivo formador de color (mezcla con proporción [2:2:1:5] de las disoluciones: ácido ascórbico al 10,8 %, molibdato de amonio al 3 %, tartrato de antimonio y potasio al 0,56 % y ácido sulfúrico al 13,98 %), se enraza y se deja reposar por espacio de 30 minutos. Se registra la absorbancia a una longitud de onda de 880 nm. La fracción A presenta todas las especies de arsénico presentes (As (V) y (III)) más los fosfatos. El complejo formado corresponde a todas estas especies. La fracción B contiene el As (V) más los fosfatos (PO_4^{-3}), debido a que el As (III) no fue oxidado.

La fracción C solamente presenta el complejo formado por los fosfatos (PO_4^{-3}), porque se reduce el As (V) presente a As (III). Con este resultado se elimina la interferencia de los fosfatos.

Para la determinación de cada especie se usan las ecuaciones (1-3).

$$\text{conc (As}^{+3}\text{)} = \text{conc (A)} - \text{conc (B)} \quad (1)$$

$$\text{conc (As}^{+5}\text{)} = \text{conc (B)} - \text{conc(C)} \quad (2)$$

$$\text{conc (As}_{\text{Total}}\text{)} = \text{conc(A)} - \text{conc(C)} \quad (3)$$

Curvas de Calibración

Se prepararon 5 patrones de concentraciones (0,04; 0,1; 0,20; 0,3 y 0,4) mg/L de As (V) y As (III) a partir de soluciones madre, se subdivide cada patrón en tres muestras, tomando tres alícuotas de 10 mL cada una y colocadas en matraces de 25 mL y se le desarrolla el procedimiento descrito anteriormente. Las concentraciones finales de los patrones son las siguientes (0,016; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 mg/L). Con estas soluciones patrones se desarrollan dos curvas de calibración, una a la que se le adiciona en reactivo oxidante, y otra a la que no. Con la curva donde se emplea el oxidante se cuantifica la fracción A, correspondiente a todas las especies de As más los fosfatos, con la otra curva se cuantifica la fracción B correspondiente al As (V) más los fosfatos.

Para la determinación de fosfatos (PO_4^{-3}) en la muestra problema con la alícuota reducida, se desarrolló una curva de calibración preparando patrones a partir de las soluciones madre A y B de

(PO_4^{3-}), obteniéndose concentraciones (0,03; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0) mg/L. Con esta curva se cuantifica la fracción C.

Análisis estadístico

Errores burdos

Tras la obtención de cualquier dato experimental hay que tener en cuenta que antes de considerarlo se debe verificar su idoneidad puesto que puede haber algún valor considerado anómalo. Para esta finalidad se recurrió al test estadístico de Grubbs. ⁽⁹⁾ El Test de Grubbs es una prueba de contraste que emplea el estadístico G, como cálculo, comparándolo con tablas. Las hipótesis consideradas en este test son:

- H_0 : Valor no anómalo, $G_{\text{exp}} < G_{\text{crítica}}$
- H_1 : Valor anómalo, $G_{\text{exp}} \geq G_{\text{crítica}}$ Si el valor de G_{exp} es menor que el valor de $G_{\text{crítica}}$, se acepta la hipótesis nula y se concluye que no existen errores burdos.

Linealidad

Para comprobar la linealidad de los datos se optó por la evaluación de la misma a través del test de Falta de Ajuste (LOF por sus siglas en Inglés) y a través del análisis de los residuales. ⁽¹⁰⁾ El test de Falta de Ajuste (LOF) se aplica sobre el conjunto de parejas de datos experimentales empleadas para establecer el modelo de regresión. Es necesario para ello, tener más de una réplica de algunas de las parejas de datos. Este test compara el valor del estadístico F, calculado como el cociente de las varianzas debidas al fallo de ajuste y al error puro, con los valores tabulados para un determinado nivel de significación α , fijado en el 5 % y con $c-2$ y $n-c$ grados de libertad, siendo c el número de patrones de calibración diferentes y n el número total de observaciones. ⁽¹⁰⁾ Las hipótesis que se evalúan en este caso son las siguientes:

- H_0 : La correlación entre x e y es lineal
- H_1 : La correlación entre x e y no es lineal

Para comprobar la linealidad se realiza un análisis estadístico que incluye varias pruebas, a continuación, se recopilan algunas de ellas. Prueba de Hipótesis.^(11,12)

H_0 : no existe correlación entre la concentración y la absorbancia.

H_1 : existe correlación entre la concentración y la absorbancia.

El valor de t experimental se compara con el valor crítico a un 95 % de confianza, utilizando un contraste t de dos colas y (n-2) grados de libertad. Si $t_{exp} > t_{crítica}$, se rechaza la hipótesis nula y por tanto existe correlación entre la concentración y la absorbancia.

- Significación estadística de la regresión^(11, 12)

H_0 : la correlación entre la concentración y la absorbancia no es significativa.

H_1 : la correlación entre la concentración y la absorbancia es significativa.

El análisis estadístico que reporta la tabla ANOVA aporta valores de F a partir de los datos de absorbancia y concentración del estudio. Para un valor de $F_{exp} > F_{crítico}$ a un 95 % de confianza y n-2 grados de libertad, se puede afirmar que existe una significativa correlación entre la concentración y la absorbancia.

- Significación estadística de la pendiente^(13, 14)

H_0 : pendiente=0

H_1 : pendiente \neq 0

Para una t de Student (t_b) el intervalo de confianza para la pendiente será $b \pm t(n-2) S_b$. Si $t_{exp} > t_{crítica}$ para un 95 % de confianza y n-2 grados de libertad, se rechaza la hipótesis nula y se considera que la pendiente es significativamente diferente de cero.

- Significación estadística del intercepto^(10, 11)

H_0 : intercepto=0

H_1 : intercepto \neq 0

Para una t de student (t_a) el intervalo de confianza para la pendiente será $a \pm t(n-2) S_a$. Si $t_{exp} > t_{crítica}$ para un 95 % de confianza y $n-2$ grados de libertad, se rechaza la hipótesis nula y como criterio se establece que el intercepto es significativamente diferente de cero.

Análisis de los residuales

El análisis de los residuos es una medida de la evaluación de la condición de homogeneidad de varianza de las absorbancias (homocedasticidad), la diferencia de la absorbancia que se observa y la que se espera contra la concentración. Teniendo en cuenta que los puntos estén distribuidos al azar alrededor del eje x , indicando a su vez que la curva es lineal.^(15,16)

Sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación

Para determinar el límite de detección y límite de cuantificación se analizaron 20 muestras blancas. El estudio se realizó siguiendo el mismo procedimiento descrito en el epígrafe 1.5.2, excepto la adición del analito.

Precisión

Repetibilidad: Para determinar el comportamiento de la repetibilidad del método se realizó la lectura de las soluciones patrón de arsénico, en tres niveles de concentración diferentes comprendidos dentro del rango de estudio, diez veces, en un mismo día, en el mismo equipo y el mismo analista en todos los casos. Se calcula la media de la concentración, la desviación estándar y el coeficiente de variación de la repetibilidad (CVR) de los diez resultados obtenidos para cada caso. Si el valor de CVR es menor que el coeficiente de variación teórico en % según Horwitz (CV % Horwitz), entonces el método es considerado repetible.

Precisión intermedia:

Para el estudio de la precisión intermedia se realizó similar al epígrafe anterior, pero en 2 días diferentes y con diferentes analistas. Se determina la desviación estándar entre días y analistas (S entre días/analistas) y el coeficiente de variación entre los días y analistas (días/analistas), así como el coeficiente de variación teórico en % según Horwitz.⁽¹⁷⁾ En este caso como c está expresada en (mg/L), $1 \text{ mg/L} = 0,001 \text{ g/kg} = 0,001 \text{ g/1000 g} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ g/g}$. Si el valor de CV % Entre días/analistas es menor que el CV % Horwitz, entonces el método es considerado preciso.

Veracidad

Para determinar la veracidad del método de determinación de arsénico mediante la espectrofotometría UV – Vis se preparó una solución patrón de óxido de As (III) de concentración 10 mg/L, se tomaron volúmenes correspondientes a valores de concentración bajos (0,016 mg/L) y medios (0,04 mg/L), se adicionó 0,2 mL de la solución patrón a cada uno y se procedió al procedimiento anteriormente. En este caso el laboratorio no tiene acceso a un material de referencia certificado y no puede compararse los resultados con otro método, por ello se conduce a ensayos de recuperación. En este ensayo de recuperación, se añade una cantidad de analito conocida a la matriz que simula a la muestra, se analiza y se comprueba si la cantidad de analito se recupera. La evaluación de la veracidad se efectuó a través del porcentaje de recobrado aparente calculado según lo establecido.⁽¹⁵⁾

Prueba de Hipótesis:

$$H_0: Ra=100 \%$$

$$H_1: Ra\neq 100 \%$$

Se realiza la prueba t de student para evaluar la recuperación para un 95 % de confianza y 5 grados de libertad.

- Si $t_{exp} > t_{crítica}$ existe una diferencia estadísticamente significativa y los resultados deben ser corregidos.
- Si el valor de $t_{exp} \leq t_{crítica}$ quiere decir que para un 95 % de confianza no existen diferencias significativas entre la recuperación media experimental y el 100 %, demostrando así la adecuada veracidad del método.⁽¹²⁾

La realización del análisis estadístico se compuso por la determinación de posibles errores burdos del conjunto de datos de absorbancias de las determinaciones sin adición y con adición de los patrones (Prueba de Grubbs), el cálculo de concentraciones a partir de la sustitución de cada

lectura de absorbancia en la curva de regresión obtenida, la desviación estándar de la recuperación y el promedio de la recuperación expresado como porcentaje (%).

Resultados y su discusión

Linealidad

En la figura 1, 2 y 3 se muestran las curvas de calibración correspondientes a la determinación de arsénico y fosfatos en las alícuotas oxidada, sin tratar y reducida.

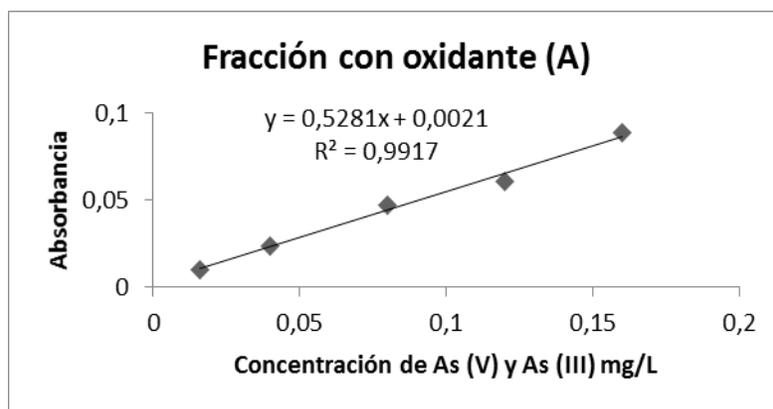


Fig. 1- Curva de Calibración para la alícuota tratada con el oxidante (A)

Con esta curva se determina As (V) y As (III) y los fosfatos

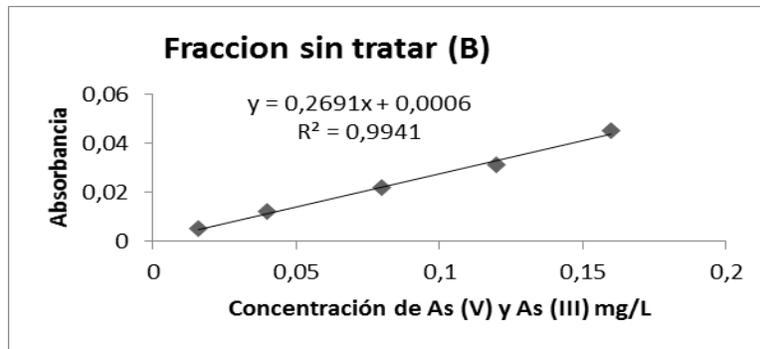


Fig. 2- Curva de Calibración para la alícuota sin tratar (B)

Con esta curva se determina As (V) y fosfatos

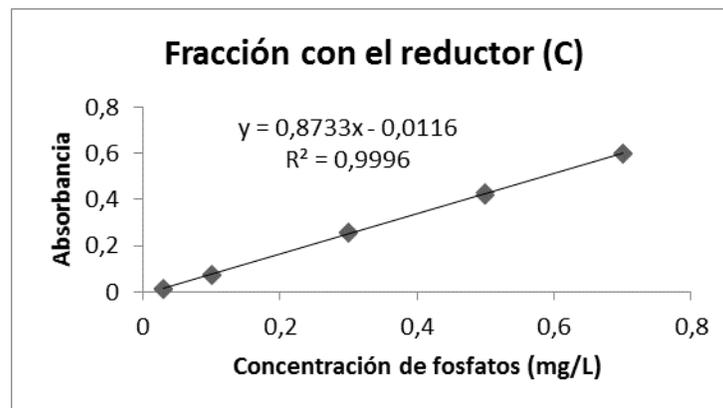


Fig. 3- Curva de Calibración para alícuota tratada con el reductor (C)

Con esta curva se determinan los fosfatos (PO_4^{-3})

Para comprobar si la regresión es lineal se procede a un análisis estadístico apoyado en la elaboración de la curva de regresión ajustada, el análisis de los residuos según establece ^(15,18) y el test de falta de ajuste. Los resultados se observan en la tabla 1.

Tabla 1. Comprobación de la linealidad para la determinación y especiación de arsénico

<i>Parámetros</i>	<i>As (V) y As (III) y fosfatos(Oxidada)</i>	<i>As (V) y Fosfatos(sin tratar)</i>	<i>Fosfatos (reductor)</i>	<i>Criterio</i>
<i>Coefficiente de correlación</i>	0,999	0,995	0,999	R > 0,99
<i>Intervalo de confianza del intercepto</i>	0,0018 ± 0,005	0,0008	0,0128	Incluye el cero
<i>Intervalo de confianza de la pendiente</i>	0,5478 ± 0,003	0,2564	1,1458	No incluye el cero
<i>Valor de F Fisher</i>	F _{calculada} = 6575,1701 F _{crítica} =8,24*10 ⁻¹⁸	F _{calculada} = 1428,5631 F _{crítica} =7,56*10 ⁻¹⁴	F _{calculada} = 28186,4049 F _{crítica} =2,08*10 ⁻²¹	F _{calculada} >F _{crítica}
<i>t-student</i>	t _b =81,0935 t _a =2,6870	t _b =37,7963 t _a =1,2519	t _b =181,8128 t _a =5,036	t _{exp} >t _{Tab} (0,05; 13) t _{Tab} =1,771
<i>Prueba LOF</i>	F _{Exp} =2,337 F _{Tab} =3,708	F _{Exp} =3,087 F _{Tab} =3,708	F _{Exp} =2,39 F _{Tab} =3,71	F _{Exp} <F _{Tab}

➤ En los resultados del test de falta de ajuste, se encontró que $F_{exp} < F_{crítico}$ en todos los casos. La varianza de falta de ajuste no será estadísticamente mayor que la de error puro, por lo que no existe un error debido a la falta de ajuste del modelo que no pueda ser atribuido al propiamente aleatorio, por lo tanto, el modelo lineal se ajusta perfectamente a los datos experimentales.⁽¹⁸⁾

➤ El coeficiente de correlación en las tres curvas de calibración indica que existe una buena correlación entre las variables analizadas, al ser el valor obtenido mayor que el valor crítico reportado; ya que $t_{exp} > t_{crítico}$.⁽¹⁶⁾

➤ Se comprobó para todas las curvas, que existen correlaciones significativas entre las absorbancias y las concentraciones de los analitos, tomando en consideración que los valores obtenidos del estadígrafo t de Student para los análisis de la significación de la correlación son mayores al valor crítico para un 95 % de confianza, rechazándose las hipótesis nulas.

➤ El intervalo de confianza del intercepto si incluye el valor cero, lo cual significa que este parámetro es significativamente igual a 0. Un resultado diferente se obtiene para la pendiente, resultando que la misma es significativamente diferente de cero, es decir, existe una relación de proporcionalidad entre los valores de absorbancia y las concentraciones de As. Lo anterior se corrobora a partir de los valores de la t de Student revelando que el valor obtenido para la

pendiente, al ser $t_{exp} > t_{crítica}$, permiten rechazar la hipótesis nula y por tanto este parámetro es significativamente diferente de cero para un 95 % de confianza y 13 grados de libertad.

Sensibilidad, límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC)

El límite de detección y el límite de cuantificación para el método de determinación de As se registran en la tabla 2

Tabla 2. Valores de los límites de detección y cuantificación para la determinación de As, como As (Total)

	<i>c(As Total) mg/L</i>	<i>c(PO₄³⁻) mg/L</i>
<i>Límite de Detección=3*SD</i>	0,002	0,003
<i>Límite de Cuantificación=10*SD</i>	0,007	0,009

Como se puede apreciar los valores están por debajo del valor mínimo de la curva de calibración y la sensibilidad se corresponde con el valor de la pendiente por ser un método preciso para la determinación de As (III) y As (V).

Análisis de la Precisión. Repetibilidad

En los anexos se muestran los resultados de la concentración de As total (con oxidante) y As (V) (sin tratar), obtenidos para el estudio de repetibilidad sobre la base de 5 determinaciones realizadas en tres niveles de concentración: 0,016 (bajo); 0,08 (medio) y 0,16 (alto) mg/L; bajo condición de repetibilidad. Además, se incluyen los resultados empleando el agente reductor(Tiourea) que nos da los fosfatos presentes en la muestra, en este caso los niveles de concentración fueron 0,03 (bajo); 0,30 (medio) y 0,70 (alto) mg/L.

La reproducibilidad interna para las determinaciones se realiza con diferentes analistas, pero en el mismo laboratorio. En la tabla 3 se evidencian los resultados de la precisión al determinar el contenido de arsénico.

Tabla 3. Análisis de la precisión para determinar los contenidos de arsénico en aguas

<i>c(As total) (mg/L)</i>	<i>Nivel Bajo</i>	<i>Nivel Medio</i>	<i>Nivel Alto</i>
	0,0106	0,04603	0,0884
<i>RSD_H</i>	29,81	23,40	21,08
<i>0.66*RSD_H</i>	19,68	15,44	13,91
<i>Coficiente de variación experimental repetibilidad (%)</i>	12,227	2,025	1,960
<i>Coficiente de variación experimental reproducibilidad (%)</i>	9,998	4,137	1,308
<i>c (As (V))(mg/L)</i>	0,0044	0,0222	0,0421
<i>RSD_H</i>	29,81	23,40	21,08
<i>0.66*RSD_H</i>	19,68	15,44	13,91
<i>Coficiente de variación experimental repetibilidad (%)</i>	11,736	5,537	1,753
<i>Coficiente de variación experimental reproducibilidad (%)</i>	15,713	3,618	2,090
<i>c(PO₄³⁻) (mg/L)</i>	0,0134	0,2532	0,5989
<i>RSD_H</i>	27,12	19,18	16,88
<i>0.66*RSD_H</i>	17,90	12,66	11,14
<i>CV experimental repetibilidad (%)</i>	5,184	0,924	0,250
<i>CV experimental reproducibilidad (%)</i>	1,673	0,657	0,280

Como se puede apreciar todos los valores de coeficiente de variación obtenidos en la práctica están por debajo de los rangos permisibles para los coeficientes teóricos de repetibilidad y reproducibilidad interna en la determinación del contenido de As total, As (V) y PO₄³⁻, las lecturas de repetibilidad tienen valores inferiores a 2/3 del coeficiente de Horwitz (RSD_H) por lo que se puede afirmar que el porcentaje de error aleatorio al realizar los replicados es pequeño. Los resultados alcanzados al calcular la RSD_{pronosticada} indican que la incertidumbre es pequeña porque el grado de dispersión es mínimo por lo tanto la precisión correspondiente es elevada. Los resultados experimentales muestran que algunos valores de las desviaciones típicas de la repetibilidad son al menos 1/2-3/4 del valor de las desviaciones típicas de la reproducibilidad.⁽¹⁶⁾

Resultados de la determinación de As (III) y A (V) en muestras de aguas residuales del beneficio de oro

En la tabla 4 se muestran los resultados obtenidos para cada una de las fracciones (A, B y C) según el procedimiento para cada una de las muestras.

Tabla 4. Resultados para cada fracción según procedimiento

<i>Muestras</i>	<i>Fracción (A)</i>	<i>Fracción (B)</i>	<i>Fracción (C)</i>
<i>PC</i>	1,700 ± 0,002 mg/L	0,850 ± 0,002 mg/L	0,550 ± 0,002 mg/L
<i>LEA</i>	0,562 ± 0,004 mg/L	0,285 ± 0,004 mg/L	0,181 ± 0,004 mg/L
<i>LEB</i>	0,967 ± 0,003 mg/L	0,511 ± 0,003 mg/L	0,30 ± 0,003 mg/L

Es necesario señalar que la presa de cola almacena los residuos líquidos y sólidos sin tratar, y en ambas lagunas A y B se realiza el tratamiento establecido para reducir o transformar los residuos líquidos del proceso.

Teniendo en cuenta los resultados descritos en la tabla 4, y usando las expresiones para la determinación por especiación, se obtienen los valores de As (III) y As (V) correspondientes para cada muestra, según lo muestra la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de las concentraciones de arsénico y fosfatos para cada muestra

<i>Muestras</i>	<i>Conc (As(III)) (mg/L)</i>	<i>Conc (As(V)) (mg/L)</i>	<i>Conc (As Total) (mg/L)</i>	<i>Conc (PO₄³⁻)(mg/L)</i>
<i>PC</i>	0,850 ± 0,002	0,550 ± 0,002	1,400 ± 0,002	0,550 ± 0,002
<i>LEA</i>	0,450 ± 0,004	0,211 ± 0,004	0,667 ± 0,004	0,181 ± 0,004
<i>LEB</i>	0,277 ± 0,003	0,104 ± 0,003	0,380 ± 0,003	0,30 ± 0,003
<i>LMP NC 27: 2012</i>			< 0,5	-----

**PC* (Presa de Colas) **LEA* (Laguna de Emergencia A) **LEB* (Laguna de Emergencia B)

Los resultados muestran que la especie As (III) para los tres puntos muestreados se encuentra entre el 60-75% del As Total. Esto puede deberse principalmente a deficiencias en la efectividad del tratamiento, básicamente en las etapas donde se debe oxidar a As (V) para posteriormente ser precipitado con sulfato de hierro (II).

La concentración de Arsénico, expresada como As (total) se encuentra por encima del límite máximo permisible para su vertimiento de aguas residuales en la PC y en la LEA, según NC 27: 2012. Estos resultados son similares a los reportados por (RAMÍREZ GONZÁLEZ, S., *et al* 2017) empleando un método similar para cuantificar el arsénico total.⁽¹⁹⁾

Los resultados también muestran que la concentración de fosfatos (PO_4^{-3}) en los residuales líquidos se encuentra entre (0,15-0,60) mg/L. Según NC 27: 2012 este parámetro no se encuentra normado.

Conclusiones

La evaluación de los criterios de regresión, precisión, límites de cuantificación, límites de detección, sensibilidad y veracidad permiten afirmar que la cuantificación de As (III) y As (V) empleando el método espectrofotométrico UV-VIS del ácido ascórbico es adecuada para su empleo. Las concentraciones de As (III) y As (V) en las aguas residuales analizadas fueron $0,850 \pm 0,002$ mg/L y $0,550 \pm 0,002$ mg/L respectivamente. El estudio comparativo de los análisis realizados en muestras de aguas residuales con respecto a las normas cubanas, arrojó que están por encima de los límites máximos permisibles establecidos para este parámetro.

Referencias bibliográficas

- 1- FASHOLA M,O, *et al*. Heavy metal pollution from Gold Mines: Enviromental effects and bacterial strategies for resistance. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 2016, **13** (11), 1047. DOI: 10.3390/ijerph13111047
- 2 -R. TOUJAGUEZ, *et al*. Arsenic bioaccessibility in gold mine tailings of Delita. *Cuba Journal of Hazardous Materials*. 2013, **262**, (15), 1004–1013. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.01.045.
- 3- CERVANTES GUERRA Y, *et al*. Metales traza en sedimentos de la bahía de Cayo Moa (Cuba): evaluación preliminar de la contaminación. *Minería y Geología*. 2011, **27**, (4), p. 1-19. ISSN 1993 8012.

4-MORAN HOYNE T, F, *et al.* Arsenic speciation in canned tuna fish samples (Thunnus) using ionic chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2023, **116**, p.105051 DOI: 10.1016/j.jfca.2022.105051

5-YI HE *et al.* A critical review of on-site inorganic arsenic screening methods. *Journal of Environmental Sciences*. 2023, **125**, p., 453-469. DOI: 10.1016/j.jes.2022.01.034

6-VOLYNKIN S, S, *et al.* Determination of arsenic species distribution in arsenide tailings and leakage using geochemical and geophysical methods. *applied sciences*. 2023, **13** (2), 1067. DOI: 10.3390/aap13021067

7- JOHNSON D. L., PILSON M E.Q. Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate, and phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*. 1972, **58** (2), 289-299. DOI: 10.1016/S0003-2670(72)80005-9

8- HU, S., LU, J. & JING, C. A novel colorimetric method for field arsenic speciation analysis. *Journal of Environmental Sciences*. 2012, **24** (7), 1341-1346. DOI:10.1016/S1001-0742(11)60922-4

9- HARVEY, D. *Modern Analytical Chemistry*. 1ra Edición. United States of America.: McGrawHill Higher Education, 2000. ISBN 0-07-237547-7.

10- KUTNER, M.H., *et al.* 2005. *Applied Linear Statistical Models*. 5ta Edición. New York: Brent Gordon 2005. ISBN 0-07-238688-6.

11-MILLER, J. N. & MILLER, J. C.. *Estadística y quimiometría para química analítica*. 4ta Edición, Pearson Educación.S.A.,Madrid, 2002. ISBN:84-205-3514-1

12- J. Q. SU; L. J. WEI. A Lack-of-Fit Test for the Mean Function in a Generalized Linear Model. *Journal of the American Statistical Association*, 1991. **86**(414), 420–426. DOI: 10.2307/2290587

13- ELLISON, S. L., BARWICK, V. J. & FARRANT, T. J. D. 2009. *Practical statistics for the analytical scientist: a bench guide*, Royal Society of Chemistry.ISBN:978-1-84755-955-5, DOI:10.1039/9781847559555

14- JURADO, J.M, ALCÁZAR, A., MUÑIZ-VALENCIA, R., CEBALLOS-MAGAÑA, S. & RAPOSO, F. J. T.. Some practical considerations for linearity assessment of calibration curves as

function of concentration levels according to the fitness-for-purpose approach. *Talanta*. 2017 Sep 1; **172**, 221-229. DOI:10.1016/j.talanta.2017.05.049

15- AGUILERA RODRÍGUEZ, I., PÉREZ SILVA, R. & MARAÑÓN REYES, A. J. R. C. D. Q.. Determinación de sulfato por el método turbidimétrico en aguas y aguas residuales. Validación del método. *Revista Cubana de Química*. 2010, **22** (3), 39-44. ISSN: 2224-5421.

16- OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN. GUÍA PARA LA VALIDACIÓN DE MÉTODOS DE ENSAYO QUÍMICOS PARA ALIMENTOS NC-TS 368. Ciudad de La Habana, Cuba: Cuban National Bureau of Standards, 2010.

17- PRICHARD, E. & BARWICK, V. 2007. *Quality assurance in analytical chemistry*, John Wiley & Sons. ISBN:9780470012031, DOI:10.1002/9780470012031

18- KUTNER, M.H., *et al.* 2005. *Applied Linear Statistical Models* 5ta Edición. New York: Brent Gordon 2005. ISBN 0-07-238688-6.

19- RAMÍREZ GONZÁLEZ, S., *et al.* “Determinación de arsénico por el método del azul de Molibdeno en muestras de aguas provenientes de una planta de procesamiento de minerales auríferos”. *Revista Cubana de Química*. 2017, **29** (1), 3-12. ISSN: 2224- 5421.

Conflictos de interés

Los autores expresan que no hay conflictos de intereses en el manuscrito presentado.

Contribución de los autores

María Elena López Vega: concepción y diseño de la investigación, interpretación de los datos y elaboración del manuscrito.

Surey Ramírez González: concepción y diseño de la investigación, revisión crítica del manuscrito.

Arlettis Más Ramos: desarrolló parte del trabajo experimental de la investigación e interpretación de los resultados.