



**Somos calidad,
somos USC**

Comparación estadística de las técnicas analíticas de espectroscopia de Absorción Atómica Horno de Grafito (AAS- GF) y espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para la determinación de Arsénico en Vinagre

Autor

Christiam Saldarriaga Agamez

**Título por el que opta
Químico Farmacéutico**

Director

Jorge Enrique castillo

Grupo de Investigación

GIEMA (Grupo de investigación en electroquímica y medio ambiente)

**Línea de Investigación
Solución a problemas ambientales**

**Facultad de Ciencias Básicas
Química Farmacéutica
Universidad Santiago de Cali
Santiago de Cali - Colombia
2025**

IMPACTOS

Tabla 1. Impactos con el presente trabajo de grado.

IMPACTO	PRODUCTO	BENEFICIARIO(S)
Económico	bajo	Empresas que realizan análisis ambientales y Universidades
Responsabilidad social	Alto	Población en general
Científico	Alto	Investigadores
Indicadores de Gestión	Alto	Empresas y universidades
Tecnológico	Medio	Implementación y comparación de tecnologías existentes
Técnico	Bajo	Implementación y comparación de tecnologías existentes
Ambiental	Alto	Prevención, generación de conocimiento que beneficia a la población en general
Social	Alto	Prevención, generación de conocimiento que beneficia a la población en general
Cultural	Alto	Prevención, generación de conocimiento que beneficia a la población en general

Comparación estadística de las técnicas analíticas de espectroscopia de Absorción Atómica Horno de Grafito (AAS- GF) y espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) para la determinación de Arsénico en Vinagre.

Christiam Saldarriaga Agamez ¹, Químico

¹Información de los autores: Christiam Saldarriaga Agamez, Químico, estudiante de Química Farmacéutica. Grupo de investigación GIEMA de la universidad Santiago de Cali. Facultad de Ciencias Basicas. Universidad Santiago de Cali. Campus Pampalinda Calle 5 # 62-00. Santiago de Cali. Colombia

RESUMEN

Objetivo:

Aplicar las técnicas analíticas de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y Absorción Atómica por horno de grafito (AA-GF) para la determinación de Arsénico en Vinagre y mediante un análisis estadístico del coeficiente de variación en los resultados obtenidos para determinar el método más óptimo en la cuantificación del arsénico en vinagre.

Métodos:

Durante la configuración de los parámetros para el equipo de absorción atómica se empleó como gas de arrastre: Argón, flujo de arrastre: 2.0L/ min en todos los estados de la rampa, excepto en la atomización, lámpara de cátodo hueco: Arsénico, fuente de poder: 300W, modificador de matriz: Níquel, longitud de detección de onda 103.7 nm y celda de grafito.

Por otro lado, los parámetros de configuración para el equipo emisión atómica acoplado inductivamente fueron la fuente energía del plasma: 1500W, flujo de gas refrigerante: 10L/ min, flujo de gas auxiliar: 0.2L/ min, flujo gas nebulizador: 0,7/ min, alineación de antorcha: Axial, flujo de muestra: 1mL/ min, medio de introducción de muestras: Solución acuosa acida con 2% ácido nítrico, tiempo de vaciado: 20s, longitud de onda para el Arsénico: Como gas de arrastre, enfriamiento y auxiliar se emplea Argón y longitud de detección de onda: 189 nm.

Resultados:

Una vez obtenidos los resultados, se aplicó el modelo estadístico prueba t para comparación de los resultados obtenidos en los ensayos, se encontró diferencias, ya que los dos métodos generan resultados significativamente distintos ($P < 0.05$), generando un coeficiente de variación de 3,8% para AA y un 0,5% para ICP.

Palabras clave: Vinagre, absorción atómica, ICP, comparación de método analítico, arsénico

COMPARE ICP AND AA-GF ANALYTICAL TECHNIQUES FOR THE DETERMINATION OF ARSENIC IN VINEGAR.

ABSTRACT

Objective:

To apply the analytical techniques of inductively coupled plasma atomic emission (ICP-OES) and graphite furnace atomic absorption (AA-GF) for the determination of arsenic in vinegar and through a statistical analysis of the coefficient of variation in the results obtained to determine the most optimal method for the quantification of arsenic in vinegar.

Methods:

During the configuration of the parameters for the atomic absorption equipment, the following was used as carrier gas: Argon, carrier flow: 2.0 L/min in all ramp states, except in atomization, hollow cathode lamp: Arsenic, power source: 300W, matrix modifier: Nickel, detection wavelength 103.7 nm and graphite cell.

On the other hand, the configuration parameters for the inductively coupled atomic emission equipment were: plasma power source: 1500W, cooling gas flow: 10L/min, auxiliary gas flow: 0.2L/min, nebulizer gas flow: 0.7/min, torch alignment: Axial, sample flow: 1mL/min, sample introduction medium: Acidic aqueous solution with 2% nitric acid, emptying time: 20s, wavelength for Arsenic:

Argon is used as carrier, cooling and auxiliary gas and detection wavelength: 189 nm.

Results:

Once the results were obtained, the t-test statistical model was applied to compare the results obtained in the tests, differences were found, since the two methods generate significantly different results ($P < 0.05$), generating a coefficient of variation of 3.8% for AA and 0.5% for ICP.

Keywords: Vinegar, atomic absorption, ICP, analytical method comparison, arsenic

1. INTRODUCCIÓN

Las técnicas espectrofotométricas actualmente son empleadas para cuantificar metales pesados debido a que se caracterizan por su sencillez, rapidez y selectividad. Las más utilizadas son Absorción Atómica Horno de Grafito (AAGF) y espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). En la AAGF los átomos en fase de vapor absorben radiaciones energéticas correspondientes a sus líneas de resonancia (UV-VIS) en cantidad proporcional a su concentración. Por su parte, en la técnica ICP-OES la muestra líquida se dirige a un plasma de argón donde los átomos de la muestra son ionizados. Los cuales, al volver a su estado basal de energía emiten radiación de una longitud de onda característica para cada elemento (1). Uno de los metales que se cuantifica mediante estas técnicas es el Arsénico (2). Este puede contaminar el medio ambiente llegando a productos como el vinagre (3).

En la naturaleza el Arsénico se encuentra principalmente en trazas, lo cual dificulta su cuantificación y detección. Sin embargo, aun en estas concentraciones puede generar afecciones relacionadas con la acumulación de metales pesados en seres humanos. (4) Las técnicas más empleadas para la determinación de metales pesados son AAGF e ICP-OES. Al emplear la Absorción Atómica por horno de grafito, se posibilita la detección de Arsénico en trazas. Por otro lado, la determinación de Arsénico por ICP-OES con campana de nebulización se ve favorecida debido a que se pueden analizar muestras líquidas de forma directa sin necesidad del módulo generador de hidruros.

Por lo anterior, este proyecto seleccionará el método más confiable para determinar arsénico mediante un análisis estadístico reduciendo costos en futuras investigaciones. De esta forma, se busca asegurar la calidad de vida de la población que tiene contacto con los productos relacionados con vinagre. Como resultado se obtendrá nuevo conocimiento con evidencia documentada de resultados precisos y exactos dentro de las especificaciones nacionales e internacionales. Finalmente, la sección experimental se llevará a cabo con los recursos suministrados por un laboratorio privado.

Vinagre

En el sector industrial, el vinagre es producido por la oxidación metabólica del metanol (Figura 1), este es el componente inicial para la fabricación de ácido acético. El cual es muy importante ya que su principal uso es la fabricación de diversos acetatos de éster. Los cuales son sustancias formadas por la reacción de ácido acético con una sustancia que contiene un grupo hidroxilo (R-OH). Los acetatos más comunes son el acetato de celulosa, acetato de vinilo, acetato de polivinilo y anhídrido acético, este último reacciona con el ácido salicílico formando ácido acetil salicílico el cual es el principio activo de la Aspirina® (Figura 2). Teniendo en cuenta que todos estos productos tienen amplia aplicación en la industria farmacéutica, es de vital importancia asegurar que la concentración de arsénico en el vinagre se encuentre dentro de las especificaciones establecidas por los entes regulatorios.



FIGURA 1. PRODUCCIÓN DE VINAGRE (ÁCIDO ACÉTICO AL 8%).

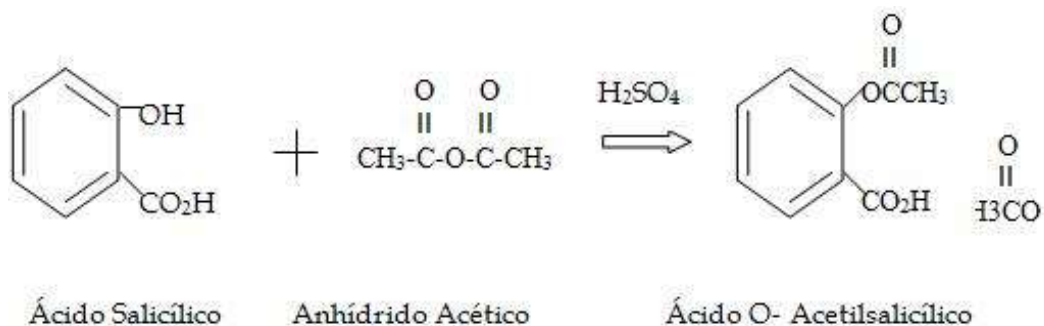


FIGURA 2. REACCIÓN DE ANHÍDRIDO ACÉTICO A ASPIRINA.

Arsénico

Estudiar la presencia de metales pesados como el Arsénico en fuentes hídricas de Colombia es de vital importancia. Teniendo en cuenta que estas se han visto afectadas a lo largo de los años debido a la explotación minera. Un problema puntual es la presencia de metales pesados en el río Cauca, los cuales son vertidos a la corriente del río y por la dinámica misma del sistema son transportados, acumulándose en animales y plantas, lo que conduce a su biomagnificación Tabla 2. (5)

TABLA 2. CONCENTRACIÓN EN PPB DE Pb, Cd, As, Cu, Zn, Mn Y Hg EN AGUA DEL RIO CAUCA. (5)

Metal	Media	Desviación Estándar	Mínimo	Máximo	LD	LP según WHO
Pb	5,80	7,61	<LD	20,02	0,50	10,00
Cd	0,08	0,12	<LD	0,58	0,10	3,00
As	4,72	2,50	2,00	8,01	1,00	10,00
Cu	<LD	-	<LD	-	100,00	30,00
Zn	<LD	-	<LD	-	50,00	500,00
Mn	2.530,00	930,00	<LD	7.068,00	200,00	400,00
Hg	83,20	67,99	32,57	183,15	0,01	6,00

El arsénico en el agua potable ha causado graves problemas de salud en muchas zonas del mundo, incluido el sur de Asia, el centro de China, el oeste de Estados Unidos, México y Argentina, y aún peores en países en desarrollo como Colombia. Millones de personas sufren el envenenamiento crónico y los efectos cancerígenos del arsénico. Melanosis, queratosis, neuropatía periférica, diabetes, cardiopatía isquémica y deterioro de la función hepática ocurren comúnmente con la exposición prolongada al agua potable contaminada con arsénico. (2)

La Organización Mundial de la Salud ha señalado la concentración máxima de arsénico de 10ppb como valor de referencia para la calidad del agua potable (15), mientras que la Norma técnica colombiana indica un máximo permitido de Arsénico de 50ppb. (16)

En las aguas naturales, el arsénico es mayoritariamente inorgánico, es decir, iones arseniato y arsenito, denominados As(V) y As(III). Sin embargo, el As (III) es inestable y se convierte rápidamente en As (V) en condiciones ambientales. Los métodos comunes para la detección de As(V) son los métodos de espectrometría atómica, como la espectrometría de absorción atómica electrotrémica/horno de grafito (AAGF) y espectrofotometría de emisión atómica (ICP). Este proporciona la mejor sensibilidad y precisión entre todos los detectores comerciales, pero su alto precio y costo de mantenimiento aún son inasequibles para el análisis en los países y áreas en desarrollo. El GFAAS es más económicos y también proporcionarían resultados precisos al tiempo que detectan muestras limpias con niveles bajos o nulos de iones de interferencia. El método GFAAS requiere agregar modificadores de matriz para alcanzar niveles de sensibilidad cercanos a los obtenidos por ICP. Aun así, debido a que los límites de cuantificación de arsénico por GFAAS están cerca de los valores sugeridos por la OMS 10ppb para muestras de agua potable este método es usado comúnmente. (1)

Asimismo, en los suelos alrededor de centrales térmicas de carbón basadas en la combustión de carbón pueden presentar altas concentraciones de arsénico. Este hecho tiene un efecto directo sobre la cadena alimentaria. El arsénico puede ser absorbido por plantas y vegetales a través del suelo, que luego servirá de alimento a distintos animales, propagando la contaminación. (7)

Estudios anteriores han demostrado que las verduras pueden contaminarse con arsénico de diversas formas: las emisiones industriales, los desechos y el uso de medicamentos agroveterinarios probablemente sean las principales fuentes de contaminación en los países en desarrollo. Una vez que el arsénico se dispersa en el agua, el suelo y el aire, puede acumularse en los cultivos. La concentración de arsénico en diferentes vegetales depende de la composición del suelo, el equilibrio de nutrientes, la permisibilidad de arsénico, la capacidad de absorción y la cantidad de arsénico en el ambiente local. Durante la cosecha, producción, transporte y comercialización, la deposición de arsénico en la superficie de los vegetales es una fuente adicional de contaminación. (8)

El arsénico puede transportarse a la raíz de la planta a través de transportadores de fosfato y proteínas intrínsecas similares a la nodulina 26. El transportador de ácido silícico puede tener un papel vital en la entrada de arsénico metilado, ácido dimetilarsínico y ácido monometilarsónico a la raíz. Entre las especies de arsénico, el ácido dimetilarsínico es particularmente móvil en las plantas y puede transferirse fácilmente de la raíz al brote. Así, el arsénico se puede encontrar en alimentos de origen vegetal tanto en forma inorgánica como orgánica. La ingestión de alimentos que contienen arsénico a largo plazo puede provocar enfermedades humanas crónicas como queratosis y cáncer de piel, enfermedades vasculares, diabetes, hipertensión y trastornos reproductivos. (9)



Figura 3. FUENTES DE EXPOSICIÓN DE ARSÉNICO. (2)

Debido a la presencia de arsénico principalmente en fuentes hídricas, la bioacumulación de metales tóxicos en las redes alimentarias plantea graves amenazas para la salud humana, incluida la hepatotoxicidad aguda, enfermedades crónicas como el cáncer y efectos sobre el desarrollo y la reproducción, especialmente en poblaciones vulnerables. Las granjas industriales y las fábricas de procesamiento a gran

escala producen un alto nivel de producción, con un gran volumen de insumos metálicos, es decir, mecanización, combustibles fósiles, pesticidas, antibióticos y fertilizantes sintéticos. Las plantas y las algas forman la base de la cadena alimentaria y pueden absorber fácilmente sustancias tóxicas del suelo y el agua circundante, contaminando no sólo las frutas y verduras sino también los mariscos. (10)

En varios países alrededor del mundo, más de 4 millones de personas beben permanentemente agua con niveles de arsénico que ponen en riesgo su salud. En un gran número de estados de EE.UU. y en otras regiones del mundo el problema es aún peor. (11)

Espectrofotometría de absorción atómica

Los métodos de detección de arsénico son principalmente la espectrometría atómica, la espectrofotometría y la electroquímica. Dentro de la espectrofotometría se encuentra la técnica de AAGF y la técnica de ICP-OES. La AAGF es útil y de bajo costo, pero sufre interferencias de la matriz, especialmente en el caso de la atomización electrotérmica. Por otro lado, el ICP-OES comercial podría lograr la determinación simultánea de múltiples elementos, sin embargo, la sensibilidad relativamente baja puede ser un defecto en el análisis de arsénico además de su alto costo de adquisición y funcionamiento. (12)

Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)

Entre los diversos métodos desarrollados para la determinación de Arsénico, la espectrometría con plasma acoplado inductivamente (ICP) tiene inmensas ventajas en términos de sensibilidad, selectividad y practicabilidad. Sin embargo, la determinación cuantitativa de arsénico mediante ICP es susceptible a interferencias poliatómicas, particularmente del $40\text{Ar}35\text{Cl}^+$, que se forma fácilmente en muestras que contienen Cl del plasma sostenido con Ar. La alta energía de ionización del arsénico junto con los errores sistemáticos causados por el cambio del equilibrio del plasma, con respecto a la matriz de muestra compleja, compromete aún más la sensibilidad y precisión de la determinación de trazas de arsénico mediante ICP. (4)

Por su parte la AAGF incrementa la sensibilidad del método aun en cantidades pequeñas de Arsénico y pueden ser detectadas en comparación con mediciones por ICP-OES por campana nebulizadora directas MSIS (Multi-mode Sample Introduction System). (13)

2. MATERIALES Y METODOS

Listado de equipos y reactivos

La investigación se llevará a cabo en un equipo Thermo SCIENTIFIC de Absorción Atómica ICE 3000 Series GF y en un equipo Thermo SCIENTIFIC de Emisión por plasma inducido iCAP 7000 Series, haciendo uso de las condiciones propuestas por la literatura para la determinación de Arsénico en ambos casos. (1)

Gases y reactivos

Como gas de plasma se empleará argón de alta pureza (N-5,0, pureza 99,999%), obtenido de Linde. (4)
Se emplearán estándares grado absorción atómica de (1000 mg/L en solución) de As, todos los estándares y las muestras se diluyeron con agua desionizada de alta pureza ($\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ de resistividad) obtenida de un sistema de purificación de agua Milli-Q.(7)

El material de vidrio empleado deberá ser lavado en Jabón neutro por 2 horas, luego, enjuagado con agua purificada y sometido a un baño con ácido nítrico al 10% por 2 horas. Al concluir con este tiempo, se realiza un lavado final con abundante agua purificada tipo 1 y se dejara secar a temperatura ambiente.(4)

Toma de muestras

En la selección de la muestra de un proceso de investigación cuantitativo se definen los conceptos de muestra, población, tamaño de muestra, representatividad de la muestra y procedimiento de selección. También se presenta una tipología de muestra como probabilística o no probabilística. (14)

Por lo anterior, la muestra será Vinagre proveniente de la planta de producción, la población será el proceso de producción de vinagre, el tamaño de la muestra será de tres lotes de vinagre del presente año de los cuales se tomarán las muestras. Estos lotes de vinagre serán divididos en dos sub grupos, los cuales serán asignados a los métodos de ensayo. Finalmente, la elección de la muestra no depende de la probabilidad, sino de las características de la investigación o quien tome la muestra. Debido a que no se espera evaluar la representatividad de la muestra sino la eficacia de los métodos analíticos para la determinación de arsénico. (14)

Así mismo, el tratamiento de la muestra se realizará acorde a lo mencionado por la literatura. Tomando 500 mL volumétricamente de la muestra, llevándolos a un Beaker de 1L, seguido de la adición de 5 mL de ácido nítrico concentrado. Posteriormente, se posiciona el beaker de 1L en una plancha de calentamiento, donde se reduce el volumen de la muestra por debajo de 50 mL. Se dejará atemperar y se transfiere volumétricamente el contenido del beaker a un balón volumétrico de 50 mL el cual será aforado con agua purificada tipo 1. Finalmente, el contenido del balón es transferido a un frasco de 60 mL. Dando como resultado la muestra lista para ser leída por ambos métodos analíticos. (11)

Adicionalmente, se realizará la cuantificación de arsénico en vinagre por ICP y AAGF aplicando la metodología propuesta por la literatura. A continuación, se doparán las muestras de vinagre con arsénico a tres niveles de concentración, con el fin de evaluar el porcentaje de recuperación para los métodos empleados. Posteriormente, se compararán estadísticamente los datos obtenidos mediante una prueba t, con el propósito de seleccionar el mejor método para la determinación de arsénico en vinagre. Finalmente, se elaborará un reporte de resultados con la información recopilada en la investigación. (14)

Modelo estadístico

El software Minitab 20 puede realizar el análisis estadístico de los datos obtenidos. Así como llevar a cabo una prueba t de 2 muestras diferentes, la cual, es una prueba de hipótesis útil en estadística cuando se desea comparar las medias. (14)

METODOS

Parámetros configuración equipo Absorción atómica por horno de grafito

Condiciones de trabajo:

Gas de arrastre: Argón

Flujo de arrastre: 2.0L/ min en todos los estados de la rampa, excepto en la atomización.

Lámpara de cátodo hueco: Arsénico

Fuente de poder: 300W

Modificador de matriz: Níquel

Longitud de detección de onda 103.7nm

Celda de grafito

Rampa de temperaturas para el horno de grafito (Tabla 3).

TABLA 3. RAMPA DE TEMPERATURA PARA HORNO DE GRAFITO.

ESTADO	TEMPERATURA (°C)	RAMPA (°C s ⁻¹)	DURACION (s)
SECADO 1	110	15	20
SECADO 2	150	20	45
CENIZAS	600	200	30
PIROLISIS 1	600	0	10
PIROLISIS 2	1200	300	35
ATOMIZACION	2400	1000	8
LIMPIEZA	2400	1000	8

Parámetros configuración equipo emisión atómica acoplado inductivamente.

Condiciones de trabajo:

Fuente energía del plasma: 1500W

Flujo de gas refrigerante: 10L/ min

Flujo de gas auxiliar: 0.2L/ min

Flujo gas nebulizador: 0,7/ min

Alineación de antorcha: Axial

Flujo de muestra: 1mL/ min

Medio de introducción de muestras: Solución acuosa acida con 2% ácido nítrico.

Tiempo de vaciado: 20s

Longitud de onda para el Arsénico:

Como gas de arrastre, enfriamiento y auxiliar se emplea Argón.

Longitud de detección de onda: 189nm

2. RESULTADOS

Empleando las condiciones experimentales planteadas por la bibliografía para la determinación de Arsénico en alimentos por ICP y AAGF mencionadas en el apartado de Materiales y métodos, se realizaron mediciones directas y adiciones de Arsénico en vinagre. Se llevaron a cabo determinaciones a un nivel de concentración, donde, se calculó el porcentaje de recuperación para el arsénico, el cual, en muestras con concentraciones cercanas a 10 ppb debe de presentar un porcentaje de recuperación entre (60 - 115%) para el método por AA y entre (90 y 110%) para el método por ICP. Por otro lado, la curva de calibración debe de presentar un Coeficiente de determinación (R²) igual o mayor a 0,9950 para ambos métodos analíticos.

Primero, las 10 muestras de Vinagre fueron leídas sin adicionar (Tabla 4) y adicionadas (Tabla 5) a un nivel de concentración de 5ppb por el método de AAGF. Los resultados de las mediciones de Arsénico en Vinagre por Absorción Atómica acoplada a horno de grafito fueron analizados con herramientas estadísticas obteniendo un Coeficiente de variación de 3,8% y un Porcentaje de recuperación de 80,4% (Ver Tabla 4). Además, se garantiza la linealidad de la curva de calibración con el coeficiente de correlación (r²) de 0,9977 y la curva de calibración igual a ($y = 0.0042x + 0.0287$) (Grafica 1). Obteniendo los siguientes resultados:

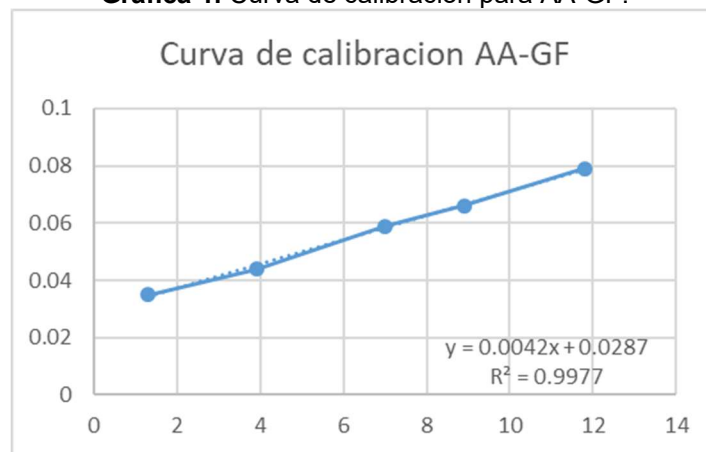
Tabla 4. muestras vinagre sin adicionar por AA.

Repeticion	Ppb
1	0.758
2	0.964
3	0.831
4	0.792
5	0.879
6	0.927
7	0.778
8	0.915
9	0.846
10	0.862
Promedio	0.855

Tabla 5. Valores obtenidos para muestras adicionadas.

repeticion	Sin Adicionar	Adicionadas	Recuperado	%RC
1	0.873	4.727	3.854	77.08
2	0.759	4.684	3.925	78.5
3	0.924	4.845	3.921	78.42
4	0.825	5.038	4.213	84.26
5	0.939	4.892	3.953	79.06
6	0.751	4.849	4.098	81.96
7	0.894	5.181	4.287	85.74
8	0.917	4.880	3.963	79.26
9	0.788	4.930	4.142	82.84
10	0.853	4.707	3.854	77.08
Promedio	0.852	4.873	4.021	80.42

Grafica 1. Curva de calibración para AA-GF.



Segundo, las 10 muestras de Vinagre fueron leídas sin adicionar (Tabla 6) y adicionadas (Tabla 7) a un nivel de concentración de 15ppb por el método de ICP. Los resultados de las mediciones de Arsénico en Vinagre por Emisión por plasma Inducido (ICP) fueron tabulados con herramientas estadísticas obteniendo un Coeficiente de variación de 0,5% y un Porcentaje de recuperación de 99,6% (Tabla 7). Además, se garantiza la linealidad de la curva de calibración con el coeficiente de correlación (r2) de 0,9989 y la curva de calibración igual a ($y = 0.0004x + 0.2208$) (Tabla 7). Obteniendo los siguientes resultados:

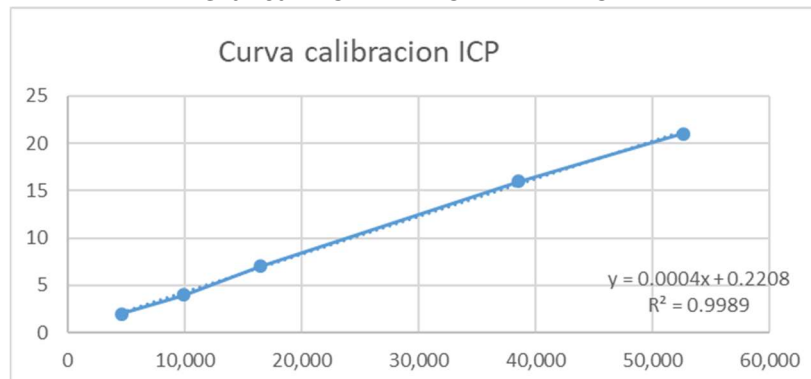
Tabla 6. Muestras vinagre sin adicionar por ICP.

Repeticion	Ppb
1	0,00
2	0,00
3	0,00
4	0,00
5	0,00
6	0,00
7	0,00
8	0,00
9	0,00
10	0,00
Promedio	0,00

Tabla 7. Valores obtenidos para muestras adicionadas ICP.

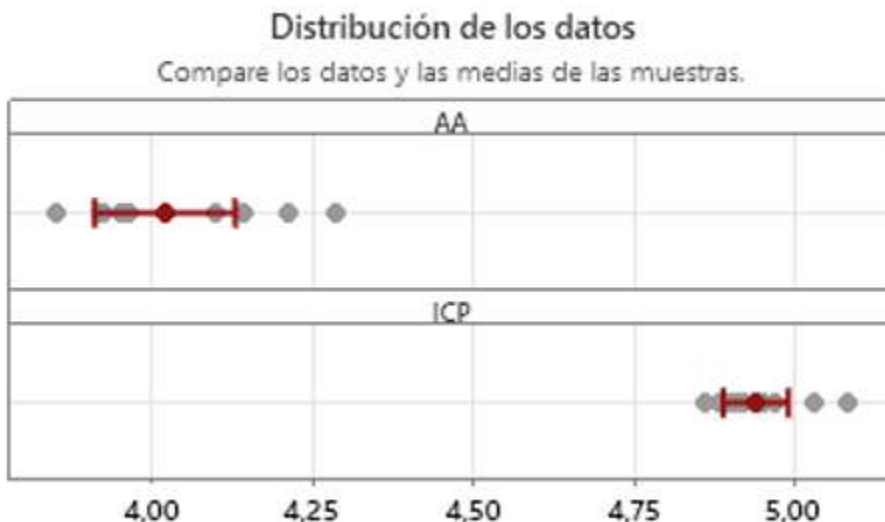
repeticion	Sin Adicionar	Adicionadas	%RC
1	0,00	14.89	99.3
2	0,00	14.91	99.4
3	0,00	14.95	99.7
4	0,00	14.86	99.1
5	0,00	15.03	100.2
6	0,00	14.92	99.5
7	0,00	14.88	99.2
8	0,00	14.90	99.3
9	0,00	14.97	99.8
10	0,00	15.08	100.5
Promedio	0,00	14.92	99.6

Grafica 2. Curva de Calibración ICP.



Finalmente, se realizó una prueba t para los datos de Arsénico en Vinagre obtenidos por ambas técnicas analíticas AA e ICP donde se encontró que la media de AA es significativamente diferente de la media de ICP con un nivel de significancia de 0,05. Debido a que los datos obtenidos por AA presentan mayor dispersión en comparación con la información recopilada para el análisis de ICP. (Grafica 3).

Grafico 3. Distribución de los datos obtenidos por AA e ICP.



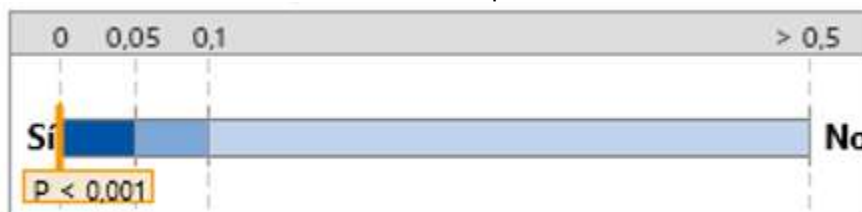
Así mismo, se plantearon las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula (H_0): hay diferencias entre la media de AA y la media de ICP (valor $P < 0,05$)

Hipótesis alternativa (H_1): No hay diferencias entre la media de AA y la media de ICP (valor $P > 0,05$)

El valor P obtenido ($P: 0,001$) es menor a 0,05, por lo tanto, la media de AA es significativamente diferente a la media de ICP (Ilustración 1) y se acepta la hipótesis nula garantizando que si hay diferencias entre la media de AA y la media de ICP.

Ilustración 1 Prueba t para 2 medias.



3. DISCUSIÓN (O ANÁLISIS DE RESULTADOS)

Durante el desarrollo de la investigación se aplicaron las técnicas analíticas ICP y AA-GF para la determinación de arsénico en Vinagre en muestras adicionadas y sin adicionar. Con las respuestas del estudio de la linealidad se preparó una tabla relacionando las concentraciones y las respuestas, la relación entre ambas variables se expresó como una recta de regresión lineal. En el estudio de la linealidad no solo se implicó una representación gráfica, sino que fue necesario realizar una comprobación estadística, donde se evaluó el coeficiente de correlación (r^2) (Ver Tabla N) y (Ver Tabla N). Obteniendo resultados conformes para ambas metodologías analíticas, la curva de calibración para el método de Absorción Atómica acoplada a horno de grafito presento un coeficiente de correlación (r^2) de 0,9977 y el método de Emisión por plasma Inducido (ICP) presento un coeficiente de correlación (r^2) de 0,9989.

Se analizaron lecturas en muestras sin adicionar y adicionadas, a un nivel de concentración de 5ppb por el método de AAGF. Los resultados de las mediciones de Arsénico en Vinagre por Absorción Atómica acoplada a horno de grafito fueron tabulados con herramientas estadísticas obteniendo un Coeficiente de variación de 3,8% y un Porcentaje de recuperación de 80,4% (Ver Tabla N). Además, se garantiza la linealidad de la curva de calibración con el coeficiente de correlación (r^2) de 0,9977. Por otro lado, otras 10 muestras de Vinagre fueron leídas sin adicionar y adicionadas a un nivel de concentración de 15 ppb por el método de ICP. Los resultados de las mediciones de Arsénico en Vinagre por Emisión por plasma Inducido (ICP) fueron tabulados con herramientas estadísticas obteniendo un Coeficiente de variación de 0,5% y un Porcentaje de recuperación de 99,6% (Ver Tabla N). Además, se garantiza la linealidad de la curva de calibración con el coeficiente de correlación (r^2) de 0,9989.

Asimismo, al comparar la curva de calibración ($y = 0.0042x + 0.0287$) obtenida para la metodología por AAGF con la comparar la curva de calibración ($y = 0.0004x + 0.2208$) obtenida para la metodología por ICP, se observa que la pendiente obtenida en la curva de calibración para AAGF (0,0042) es aproximadamente 10 veces el valor obtenido en la pendiente de la curva de calibración en el método por ICP (0,004). En consecuencia, al ser mayor la pendiente, con un cambio mínimo en el eje X (Absorbancia), la respuesta se verá reflejada pronunciadamente en el eje Y (la concentración). Lo anterior, explica el comportamiento en los resultados obtenidos en las muestras adicionadas con Arsénico en Vinagre por AAGF, donde se evidencia una mayor dispersión de los datos con un coeficiente de variación de 3,8% con un porcentaje de recuperación del 80,4%. Por otro lado, con una pendiente menor, como es el caso de los resultados obtenidos por ICP para las muestras adicionadas donde se observa una mejor agrupación de las mediciones con un coeficiente de variación de 0,5% y un porcentaje de recuperación de 99,6%. Demostrando así, que los resultados obtenidos por ICP para las muestras adicionadas con Arsénico en Vinagre son estadísticamente diferentes a los obtenidos por AA-GF.

Finalmente, se compararon las técnicas analíticas ICP y AA-GF para la determinación de Arsénico en Vinagre mediante una prueba t para los datos de Arsénico en Vinagre obtenidos por ambas técnicas donde se encontró que la media de AA-GF es significativamente diferente de la media de ICP con un nivel de significancia de 0,05. Debido a que los datos obtenidos por AA presentan mayor dispersión en comparación con la información recopilada para el análisis de ICP. (Ver Tabla 6).

4. CONCLUSIONES

Se aplicaron las técnicas analíticas ICP y AA-GF para la determinación de Arsénico en Vinagre funcionando correctamente en ambos casos empleando los métodos propuestos. Además, al comparar ambas técnicas analíticas estadísticamente mediante la prueba t, se concluye que el método más óptimo en la cuantificación de Arsénico en vinagre es el de Emisión por plasma Inducido (ICP). Ya que este presenta una menor dispersión en los datos obtenidos en comparación con el método de Absorción Atómica acoplada a horno de grafito como se demostró en el desarrollo de esta investigación.

5. AGRADECIMIENTOS

Gracias de corazón, a mi tutor, el magíster Jorge Enrique Castillo Ayala. Gracias por su dedicación, motivación, paciencia y ánimos. Ha sido un honor contar con su guía y sabiduría.

Gracias a todas las personas de la Universidad Santiago de Cali, que hicieron de mi estancia y aprendizaje como estudiante universitario mucho más fácil, debido a su atención y amabilidad.

Gracias mis colegas compañeros de trabajo por su decisivo apoyo en este trabajo de investigación. Igualmente, gracias al estupendo equipo de profesionales que me capacitaron y ayudaron durante toda la investigación, siempre brindando de la mejor manera su apoyo.

Y por encima de todo, y con todo mi amor, gracias todas las personas que creyeron en mí incondicionalmente durante estos años. Gracias Papá, Mamá, Luis, Carlos, familia y amigos. Los quiero con toda mi alma.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Wang Qiang a Ea. Bifunctional magnesium oxide crystal successively as adsorbent and matrix modifier for preconcentration and determination of arsenic by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *ELSAVIER, Microchemical journal*. 2017; 133(412-416).
- 2 P. Pizzorno Ea. A simple method for the determination of toxicologically relevant arsenic species in urine by hydride generation microwave-induced plasma optical emission spectrometry for health risk assessment. *ELSAVIER, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2023; 201(106630).
- 3 Jianhao Yang Ea. Chemical-microbial effects of acetic acid, oxalic acid and citric acid on arsenic transformation and migration in the rhizosphere of paddy soil. *ELSEVIER, Ecotoxicology and Environmental safety*. 2023;: p. 115046.
- 4 Jędrzej Proch PN. In-spray chamber hydride generation by multi-mode sample introduction system (MSIS) as an interface in the hyphenated system of high performance liquid chromatography and inductivity coupled plasma optical emission spectrometry (HPLC/HG-ICP-OES) in arseni. *ELSEVIER Talanta*. 2020; 208(120396).
- 5 Germán Enamorado-Montes Ea. Metales pesados (Hg, As, Cd, Zn, Pb, Cu, Mn) en un trayecto del río Cauca impactado por la minería de oro.. *Revista EIA*. 2022; 19(1-17).
- 6 Bo G. Shipboard determination of arsenite and total dissolved inorganic arsenic in estuarine and coastal waters with an automated on-site-applicable atomic fluorescence spectrometer. *ELSEVIER Talanta*. 2024; 266(125082).
- 7 Mauana Schneider Ea. Determination of arsenic in agricultural soil samples using High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *ELSEVIER, Talanta*. 2018; 188(722-728).
- 8 Fa Zhao Ea. Simultaneous determination and distribution analysis of eleven arsenic species in vegetables. *ELSEVIER, Micochemical journal*. 2023; 193(109168).
- 9 Shishov A. A hydrophobic deep eutectic solvent-based microextraction for the determination of ultra-trace arsenic in foods by an electrothermal atomization atomic absorption spectrometry. *ELSEVIER talanta*. 2024; 266(125078).
- 1 Kamal K. Jinadasa Ea. Smart materials for mercury and arsenic determination in food and beverages. *ELSAVIER, Microchemical Journal*. 2022; 19(107472).
- 1 Domínguez-Álvarez J. Capillary electrophoresis coupled to electrospray mass spectrometry for the determination of organic and inorganic arsenic compounds in water samples. *ELSAVIER, Talanta*. 2020; 212(120803).
- 1 Huimin Yu Ea. Recent developments in determination and speciation of arsenic in environmental and biological samples by atomic spectrometry. *ELSAVIER, Microchemical Journal*. 2020; 152(104312).

- 1 Agnieszka Nawrocka Ea. Simple and reliable determination of total arsenic and its species in
3 seafood by ICP-MS and HPLC-ICP-MS. ELSAVIER, Food Chemistry. 2022; 379(132045).
- 1 Minitab. Soporte técnico de Minitab 20. [Online]; 2023. Disponible en:
4 [https://support.minitab.com/es-mx/minitab/20/help-and-how-to/statistics/basic-
statistics/supporting-topics/tests-of-means/types-of-t-tests/](https://support.minitab.com/es-mx/minitab/20/help-and-how-to/statistics/basic-statistics/supporting-topics/tests-of-means/types-of-t-tests/).
- 1
- 5 WHO, Arsenic, 7 Diciembre 2022, Disponible en: [https://www.who.int/news-room/fact-
sheets/detail/arsenic](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic)
- 1
- 6 INFORME NACIONAL DE CALIDAD DEL AGUA PARA CONSUMO HUMANO INCA 2016.
MINISTERIO DE SALUD Y PROTECCIÓN SOCIAL. NTC 813. P.6. Disponible en:
<https://es.slideshare.net/jamesdays/texto-ntc-813-agua-potable>