



Método para la determinación de arsénico en suelos agrícolas mediante espectrometría de absorción atómica con horno de grafito de fuente continua de alta resolución HR-CS-GFAAS

Romel Emil Aruquipa Buitre,* Leonardo Guzmán Alegría,
and Oswaldo Eduardo Ramos Ramos

Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Universidad Mayor de San Andrés UMSA,
Av. Villazón N° 1995, La Paz, Bolivia, 0201-0220, iiq@umsa.bo

Keys: Optimization, Graphite furnace, Continuous source, Agricultural soils, Arsenic; **Claves:** Optimización, Horno de grafito, Fuente continua, Suelos agrícolas, Arsénico

ABSTRACT

Determination of arsenic in agricultural soils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry HR-CS-GFAAS. The conditions for the determination of pseudo-total arsenic in agricultural soil samples were optimized by HR-CS-GFAAS, after digestion in aqua regia in a microwave oven. The wavelength of 193.696 nm, which corresponds to the As line, was configured. An experimental design was carried out to optimize the instrumental sensitivity of As analysis with regard to pyrolysis temperature, atomization temperature and the volume of sample and modifier. The developed methodology showed that the optimal conditions had a pyrolysis temperature of 1300°C and a atomization temperature of 2250°C; in a volume ratio of 5:1 µL of sample and modifier, respectively. To categorize the optimized method as validated, the linearity, accuracy and precision were verified. The Limit of Detection (LD) and Limit of Quantification (LC) were equal to 4.45 µg/L and 14.06 µg/L, respectively.

RESUMEN

Se optimizaron las condiciones para la determinación de arsénico pseudo-total en muestras de suelos agrícolas mediante espectrometría de absorción atómica con horno de grafito de fuente continua de alta resolución HR-CS-GFAAS, previa digestión en agua regia en horno de microondas. Se configuró la longitud de onda de 193.696 nm que corresponde a la línea de As y se realizó un diseño experimental para optimizar la sensibilidad instrumental de análisis de As entre las variables: temperatura de pirólisis, temperatura de atomización y el volumen de muestra y modificador. La metodología desarrollada mostró que las condiciones óptimas fueron 1300°C de temperatura de pirólisis y 2250°C de atomización; en una relación de volumen de 5:1 µL de muestra y modificador, respectivamente. Para categorizar el método optimizado como validado, se verificó la linealidad, exactitud y precisión. El Límite de Detección (LD) y el Límite de cuantificación (LC) tienen como valor 4.45 µg/L y 14.06 µg/L, respectivamente.

Revista Boliviana de Química, 2024, 41, 6-13
ISSN 0250-5460, Rev. Bol. Quim. Paper edition
ISSN 2078-3949, Rev. boliv. quim. e-edition, Jan-Apr
30 abril 2024, <https://doi.org/10.34098/2078-3949.41.1.2>
© 2024 Universidad Mayor de San Andrés,
Facultad de Ciencias Puras y Naturales,
Carrera Ciencias Químicas, Instituto de Investigaciones Químicas
Open Access: <http://bolivianchemistryjournal.org>

¹ Recibido el 23 de octubre 2023. Aceptado el 28 de marzo 2024. Publicado el 30 de abril 2024

*Mail to: raruqipab@fcpn.edu.bo



INTRODUCCIÓN

La toxicidad de los elementos en los suelos, no se limita a la concentración total, sino también a los mecanismos de distribución y la capacidad de reacción con otros componentes de un ecosistema¹. La contaminación por arsénico (As) en agua de consumo es a menudo debido a la meteorización de minerales de rocas y suelos² transferidos a la fase acuosa. Este metaloide puede encontrarse en el suelo como arsenopirita (FeAsS) y otros minerales de arseniato³. La determinación de "As total" en muestras biológicas y ambientales es un primer paso importante en el trabajo analítico que conduce a la identificación y cuantificación de compuestos de As⁴. En los métodos de análisis por espectrofotometría de Absorción Atómica (AAS, sigla en inglés), el análisis de As en suelos se realiza en matriz líquida, por lo que es necesario realizar una digestión ácida. Es recomendable digerir las muestras con ácidos oxidantes para convertir todos los compuestos de arsénico en arseniatos⁴; el método ampliamente utilizado es la digestión con agua regia denominado Análisis Pseudo Total (APT). Esta extracción no destruye en su totalidad a las muestras sólidas siendo necesario el uso de ácido fluorhídrico (HF) para disolver las estructuras de silicato⁵. No obstante, el uso de HF exige tener condiciones especiales, tanto en materiales como de laboratorio.

La limitada información de los estudios de la existencia de arsénico geogénico en el altiplano boliviano⁶ reporta altas concentraciones de As en las muestras de agua potable recolectadas en un área no afectada por la minería, ubicada en el sur y oeste del lago Poopó^{7, 8}.

El As es el contaminante más importante en los suelos agrícolas siendo las fuentes geogénicas más generalizadas que las fuentes antropogénicas⁹. Es importante determinar los niveles de As debido a que el exceso de este elemento en el suelo puede alterar el metabolismo de las plantas y disminuir la productividad de los cultivos, ejerciendo presión en última instancia en las tierras de labranza¹⁰.

El presente trabajo pretende fortalecer la determinación de As en muestras de suelos agrícolas, mediante el APT llevado a cabo por High Resolution Continuum System Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrophotometry (HR-CS-GFAAS). La volatilidad relativa de la matriz y del analito puede ser controlada por la adición de modificadores de matriz a la muestra que contiene el analito, con el propósito de hacerlo menos volátil. De esta forma, permite el uso de temperaturas de calcinación más altas para promover la remoción de la matriz.

EXPERIMENTAL

Instrumentación

Las medidas se llevaron a cabo en un Espectrómetro de Absorción Atómica técnica Horno de Grafito, marca Analytik Jena modelo ContrAA800, equipado con una lámpara de arco corto de Xe de alta intensidad como fuente continua (HR-CS-GFAAS). El equipo cuenta con un monocromador doble de alta resolución y un detector de dispositivo de carga acoplada (CCD). En el software Aspect CS versión 2.3.0.0, se seleccionó el elemento As y la línea 193.696 nm como longitud de onda. Para la preparación de muestras, se utilizó una balanza Metler Toledo ($\pm 0,0001$ g). La digestión ácida de muestras de suelos se realizó utilizando un sistema de digestión cerrada en un Horno de Microondas Anton Paar modelo Microwave 3000.

Reactivos, soluciones y muestras

En la preparación de las soluciones del estándar y del modificador, se utilizó ácido nítrico al 0.2%, preparados a partir del ácido nítrico destilado, para asegurar la pureza del ácido, y aforado con agua desionizada con una resistividad de 18.2 M Ω -cm. Se utilizó una solución estándar de As de 1000 ppm (marca Perkin Elmer). A partir de esta solución se preparó una solución de 50 μ g/L para la curva de calibración. Las soluciones se prepararon en material volumétrico tipo A. Para el lavado de los materiales de vidrio, se dejaron en remojo en ácido nítrico al 10% por al menos 24 horas. Se enjuagó tres veces con agua destilada y tres veces con agua desionizada.

En la preparación del modificador de nitrato de paladio (Pd/Mg(NO₃)₂) para el análisis del As, se tomó 1 mL de alícuota de solución de modificador (marca Perkin Elmer) de Pd(NO₃)₂ al 1% y se llevó a un matraz aforado de 10 mL. Por otra parte, se tomaron 0.5 mL de alícuota de solución de modificador de nitrato de magnesio (Mg(NO₃)₂) al 1% y se llevaron al mismo matraz aforado y se llevó a volumen de aforo con una solución de ácido diluido de HNO₃ al 0.2%.

Para la optimización del método en HR-CS-GFAAS mediante el diseño experimental, se llevó a cabo una digestión ácida del material de referencia interno (MRI) en el laboratorio de Hidroquímica de la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA) y fue validado por el laboratorio de HydroSciences de la Universidad de Montpellier en Francia.

Para los ensayos de validación del método optimizado, se prepararon soluciones patrón por pesada a partir del material de referencia WWS2 con 500 µg/L de As. Se aforaron soluciones estándar de 10 mL con ácido nítrico destilado al 0.2% resultando en soluciones patrón con concentraciones de 0.00; 4.725; 14.205; 29.315 y 49.055 µg/L de As.

Digestión de la muestra

Para la digestión ácida en sistema cerrado se utilizó el equipo de microondas Multiwave Anton Paar 3000. Se pesó 0.25 g de una muestra compuesta de suelos agrícolas y se llevó al vaso de digestión de cuarzo. Se agregó 1.5 mL de HCl y 3.5 mL de HNO₃ ambos destilados. La menor proporción de HCl es para evitar la volatilización de tricloruro de arsénico⁴. La muestra preparada se llevó a una campana de flujo laminar para una predigestión por 24 h. Para armar los vasos de digestión con las válvulas se verificó que la muestra no desprenda burbujas. Para iniciar la digestión, los vasos se llevaron al rotor de digestión, luego se ajustó las muestras mediante presión de las manivelas del rotor¹¹. El programa de digestión con microondas se realizó en un tiempo total de 55 min y un aumento secuencial de potencia de 0 a 300 W; de 300 a 500 W y 500 a 700 W, la temperatura y presión interna dependen de la potencia de irradiación.

Se realizaron las digestiones de las muestras por duplicado para un control de calidad. Para la preparación de las soluciones de las digestiones las soluciones ácidas de los vasos de digestión se trasvasaron mediante embudos a matraces aforados de 25 mL y se llevaron a volumen de aforo con agua desionizada.

Diseño experimental del método de análisis de arsénico por HR-CS-GFAAS

Para obtener la mayor sensibilidad instrumental posible para la determinación de As se realizó la optimización del método. Se utilizaron soluciones de digestión ácida de una muestra compuesta de suelo agrícola como material de referencia interno dentro de laboratorio. El diseño experimental se realizó mediante el Modelo de Superficies de Respuesta (MSR) de dos factores en tres niveles. Los factores son los Métodos de análisis (Tabla 1) que describen temperaturas de pirólisis y de atomización característicos a cada método.

El Método 1, es descrito por el método del software ASpect CS versión 2.3.0.0 del Analytik Jena ContraAA800 con temperatura de pirólisis y atomización de 1100 y 2200°C, respectivamente¹². El Método 2 tiene temperaturas de pirólisis y de atomización utilizadas en el instrumento Espectrómetro Perkin Elmer Analyst 100 del laboratorio de Hidroquímica de la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA). Las temperaturas del método 2 son 1300 y 2300°C¹³¹⁴. Finalmente, el Método 3 describe temperatura de pirólisis y atomización de 1300 y 2250°C, respectivamente. Estas temperaturas se consiguieron a partir de optimizaciones de muestras de soluciones de digestiones de suelos mediante microondas, que se realizaron instrumentalmente¹⁵ por HR-CS-GFAAS. El otro factor son las tres relaciones de volumen entre muestra y modificador en µL (Tabla 2). El diseño experimental aplicado a la adquisición de resultados, se puede observar en la Tabla 3.

Tabla 1. Comparación de temperatura de secado, pirólisis, atomización y limpieza de los tres métodos de determinación de As

Paso	Nombre	Método 1			Método 2			Método 3		
		Temp [°C]	Ramp [°C/s]	Mantener [s]	Temp [°C]	Ramp [°C/s]	Hold [s]	Temp [°C]	Ramp [°C/s]	Mantener [s]
1	Secado	80	6	20	80	6	20	80	6	20
2	Secado	90	3	20	90	3	20	90	3	20
3	Secado	110	5	10	110	5	10	110	5	10
4	Pirólisis	350	50	20	350	50	20	350	50	20
5	Pirólisis	1100	300	10	1300	300	10	1300	300	10
6	Gas de adaptación	1100	0	5	1000	0	5	1000	0	5
7	Atomización	2200	1500	4	2300	1500	4	2250	1500	4
8	Limpieza	2450	500	4	2600	500	4	2450	500	4

Tabla 2. Relación de volumen de muestra (M) y de modificador (m) en μL

	Relación Muestra: modificador (M/m)		
	R2	R4	R5
Volumen Muestra [μL]	2	4	5
Volumen modificador [μL]	1	1	1

Tabla 3. Diseño experimental de análisis de superficie de respuesta

Relación M/m	Métodos		
	Método 1	Método 2	Método 3
R2	M1R2	M2R2	M3R2
R4	M1R4	M2R4	M3R4
R5	M1R5	M2R5	M3R5

Softwares de análisis de absorción atómica y evaluación estadística

El instrumento Analytik Jena ContraAA800 utiliza el software ASpect CS versión 2.3.0.0 para el control del AAS. Para el tratamiento estadístico de los datos se utilizaron los programas estadísticos Minitab versión 17.0 e IBM SPSS versión 22.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización del método de análisis

Los resultados por duplicado del diseño experimental se muestran en la Tabla 4. Se analizó la significancia de sus efectos principales y de interacciones entre factores a través del análisis ANOVA incluyendo los grados de libertad (GL), la suma de cuadrados ajustado (SC), la media de cuadrados (MC) los valores de distribución F y de probabilidad (p) para la prueba de hipótesis Tabla 5. Esto proporciona una visión detallada de los resultados estadísticos y permite una evaluación precisa de la significancia de los efectos analizados.

Tabla 4. Resultados de As en mg/kg de la muestra compuesta de suelos agrícolas del diseño experimental

Temperatura de pirólisis y atomización	Relación de volumen muestra/Modificador [μL]	As en Suelos agrícolas [mg/kg]	
		Réplica 1	Réplica 2
Método 1	2:1 (R2)	15.08	15.13
	4:1 (R4)	17.75	16.49
	5:1 (R5)	22.42	37.86
Método 2	2:1 (R2)	16.21	19.44
	4:1 (R4)	25.76	25.08
	5:1 (R5)	32.35	36.41
Método 3	2:1 (R2)	20.24	22.25
	4:1 (R4)	23.62	29.19
	5:1 (R5)	32.46	38.93

Tabla 5. Análisis de Varianza ANOVA para el diseño de superficies

Fuente	GL	SC Ajustado	MC Ajustado	Valor F	Valor p
Modelo	5	893.55	178.709	11.24	0.000
Lineal	2	850.19	425.093	26.73	0.000
Método	1	143.72	143.717	9.04	0.011
Relación m/m	1	706.47	706.468	44.42	0.000
Cuadrado	2	118.79	59.393	3.73	0.055
Método*Método	1	10.13	10.128	0.64	0.440
Relación M/m*Relación M/m	1	108.66	108.659	6.83	0.023
Interacción de 2 factores	1	0.02	0.015	0.00	0.976
Método*Relación	1	0.02	0.015	0.00	0.976
Error	12	190.84	15.903		
Falta de ajuste	3	18.76	6.254	0.33	0.806
Error puro	9	172.08	19.120		
Total	10	1084.39			

De acuerdo con el análisis de varianza Tabla 5, tanto el método como la Relación Muestra/modificador (M/m) son significativos y no así la interacción Método – Relación M/m, ni el término cuadrático Método-Método. En cuanto al ajuste, no es necesario agregar otros términos.

El resumen de modelo de optimización del método de análisis de As, nos indica que existe una correlación aceptable del modelo a los datos, siendo este modelo descrito en la siguiente ecuación:

$$As = 22.3 + 9.76 \text{ Método} - 13.52 \text{ Relación M/m} - 1.59 \text{ Método} * \text{Método} + 2.65 \text{ Relación M/m} * \text{Relación M/m} + 0.029 \text{ Método} * \text{Relación M/m}$$

Tabla 6. Descripción estadística del modelo de superficie de respuesta

S	R-Cuad	R-Cuad ajustado	R-Cuad pred
3.98	82.40%	75.07%	57.52%

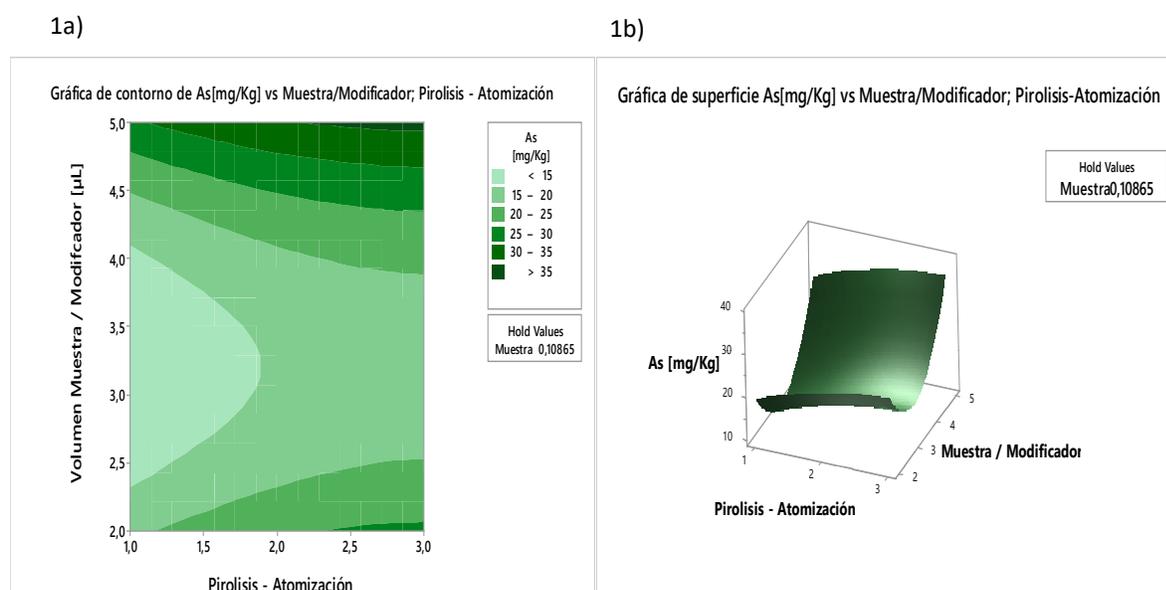


Figura 1. Análisis por superficie de respuesta; a) Grafica de contorno, b) Grafica de superficie de la concentración de As vs el método y la relación de volumen muestra/modificador

La descripción estadística de la desviación estándar (S), la correlación al cuadrado, (R-Cuad), la correlación al cuadrado ajustada, (R-Cuad ajustado), y la correlación predicha, (R-Cuad pred), se muestran en la Tabla 6. Con el modelo de optimización se ha obtenido el gráfico de superficie de contorno, donde se muestra una optimización de la relación volumen de muestra - modificador y el método (Figura 1a). En la Figura 1b se muestra el gráfico de superficie de respuesta e indica la sensibilidad en el análisis de As. Tanto el modelo de la ecuación, como los gráficos de contorno y de superficie, indican que el método 3 y la relación de 5:1 de volumen entre muestra y modificador son los apropiados para verificar la mayor sensibilidad instrumental para el análisis de As. Los métodos 3 y de relación, con una relación modificador de 5:1, muestran que alcanzan sus valores óptimos, lo cual se evidencia a través de las respuestas máximas entre las variables independientes (Figura 2).

Linealidad, exactitud y precisión

La linealidad, exactitud y precisión de las condiciones óptimas fueron comprobadas a partir de soluciones de referencia estables con concentraciones altas de elementos usuales en suelos. Esto de modo que las soluciones tengan matriz compleja y similar digestión de suelos, como el WWS2. Las lecturas de As se realizaron con el método de temperatura de pirolysis y atomización de 1300°C y 2250°C (Método 3), respectivamente. El método 3 contempla una relación de volumen de muestra / modificador 5:1, establecidas como condiciones óptimas. Se realizaron cinco pruebas con dos repeticiones en cada estándar.

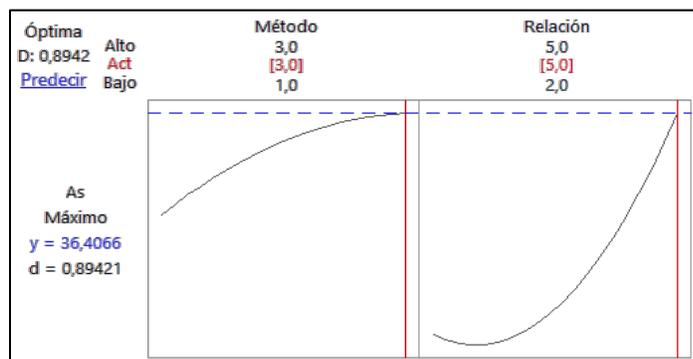


Figura 2. Selección del método 3 y a la Relación M/m 5:1 como variables de elevada deseabilidad mediante la gráfica de optimización

Linealidad

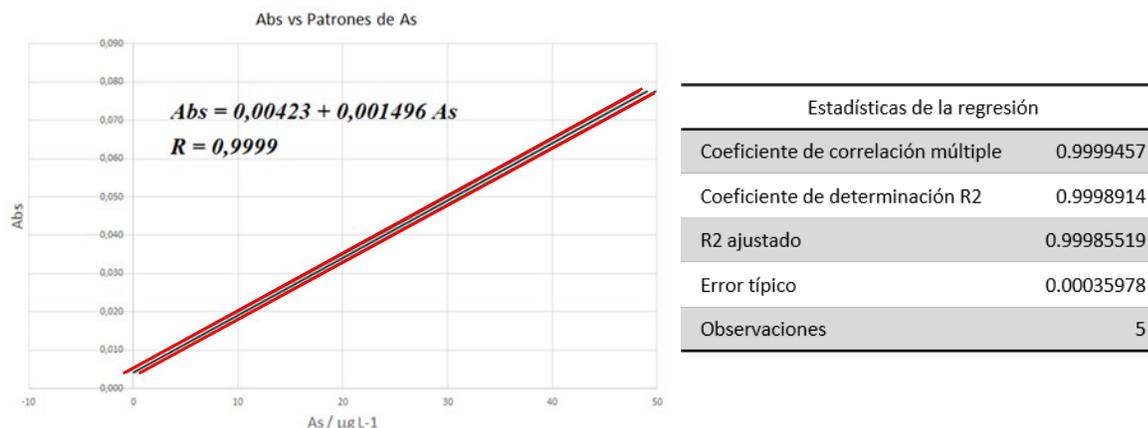


Figura 3. Curva de calibración para verificar la linealidad del método

Los resultados de la regresión lineal de la curva patrón muestran un Coeficiente de correlación de $R = 0.9999$ y un coeficiente de determinación $R^2 = 0.99989$ (99.989%). De este modo se cumple con los requisitos de linealidad y especificidad. En la Figura 3 se observa que los ensayos de las curvas patrón están dentro de los intervalos de confianza al 95 % (líneas rojas), demostrando una amplitud mínima a la recta de regresión lineal o curva de calibración, lo que indica la precisión y estabilidad en la linealidad. A partir de esta información se determina la sensibilidad del método y el intervalo de confianza de las muestras a medirse.

Límite de determinación y de cuantificación

Estos parámetros fueron obtenidos a partir de la lectura de 10 muestras blancos. Se utilizó el criterio de 3 veces la desviación estándar para la medición del límite de detección (LD), 10 veces la desviación estándar para el de cuantificación (LC)^{16,17}, y la pendiente de la curva de calibración. Se obtuvieron los siguientes valores de $LD = 4.45 \pm 0.34 \mu\text{g/L}$, y de $LC = 14,06 \pm 0,7 \mu\text{g/L}$. La concentración de límite de detección reportada en los manuales para el equipo es de $3.25 \pm 0.52 \mu\text{g/L}$.

Veracidad (exactitud) y precisión

La veracidad (exactitud) se determinó a partir de la regresión lineal de los patrones estándar. Se comparó las concentraciones medidas observadas para cada patrón con los valores referenciales de concentración de dichos patrones (Figura 4) y, por otra parte, con el intervalo de confianza para cada patrón. En la Tabla 7 se muestran los valores de concentración medidos para los diferentes patrones. Se realizó una prueba de Grubbs sin encontrarse datos atípicos.

El criterio de aceptación es que la pendiente debe ser 1 y la ordenada al origen cero. De los datos puede observarse que la pendiente es 1 y el intervalo de confianza del intercepto indica una ordenada al origen de cero (Figura 4). A partir de esto se establece que el método de análisis optimizado cumple con el requisito de veracidad.

Con los datos de la Tabla 7 se determinaron los parámetros para la veracidad, que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 7. Resultados para validación del método del análisis de As en $\mu\text{g/L}$ ($\mu\text{g/L}$) por horno de grafito para los estándares preparados a partir del material de referencia Waste Water 2 (WWS2)

Pruebas	As STD 1		As STD 2		As STD 3		As STD 4	
	4.725 [$\mu\text{g/L}$]		14.205 [$\mu\text{g/L}$]		29.315 [$\mu\text{g/L}$]		49.055 [$\mu\text{g/L}$]	
	Réplica		Réplica		Réplica		Réplica	
1	5.66	4.51	12.74	13.25	30.88	28.73	50.66	49.52
2	2.88	3.86	15.84	15.67	30.50	30.41	50.93	48.72
3	5.03	4.72	14.65	14.42	28.94	29.03	48.86	50.52
4	3.41	5.23	13.89	13.74	30.12	30.51	50.42	49.72
5	4.31	4.82	14.56	13.93	29.73	29.81	50.04	48.99

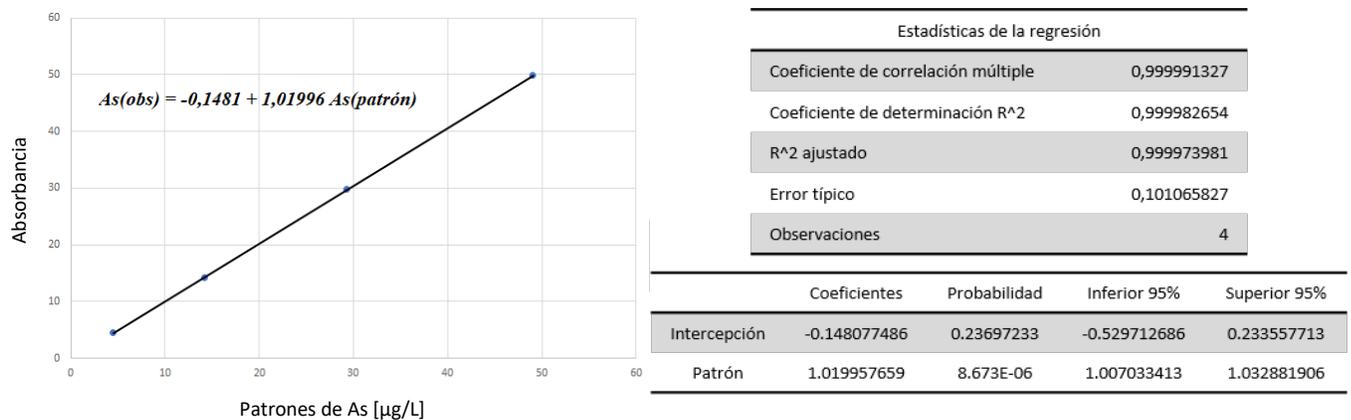


Figura 4. Comparación de la concentración referencial de los patrones o estándares y de la concentración obtenida por el método para las pruebas de precisión y exactitud

Tabla 8. Parámetros para la validación del método óptimo

Estadísticos observados	STD 1	STD 2	STD 3	STD 4
	As [$\mu\text{g/L}$]	As [$\mu\text{g/L}$]	As [$\mu\text{g/L}$]	As [$\mu\text{g/L}$]
	Valores referenciales			
	4.725	14.205	29.315	49.055
Media medida	4.496	14.269	29.866	49.838
Desviación estándar	0.755	0.977	0.751	0.800
Varianza	0.570	0.955	0.564	0.639
IC (99%)	4.496 \pm 0.876	14.269 \pm 1.00	29.866 \pm 0.529	14.838 \pm 0.563
Recuperación [%]	95.15	100.45	101.88	101.60

Los valores de intervalos de confianza al 99% indica que en todos los casos las concentraciones patrón se encuentran dentro de los rangos requeridos. Al mismo tiempo, los valores de Recuperación [%] se encuentran dentro de los rangos de 100% \pm 5, cumpliéndose con el requisito de veracidad.



La precisión se verificó a través de las varianzas de cada serie de medidas, las que indican una buena precisión. Además, la prueba del Estadístico de Levene para homogeneidad de varianzas da una Sig. de 0.917 que nos indica que éstas son homogéneas. De este modo, la precisión del método es la misma en todos los casos.

CONCLUSIÓN

El análisis de As en suelos agrícolas con matrices complejas por HR-CS-GFAAS con digestiones ácidas es plenamente factible. El diseño experimental para la optimización del método indica que las condiciones óptimas de temperatura de pirólisis y atomización son 1300°C y 2250°C respectivamente (Método 3), y una relación de 25 µL de muestra con 5 µL de modificador en solución acuosa de Pd(NO₃)₂ al 0.1% y Mg(NO₃)₂ al 0.05%. Por otra parte, el ensayo del método optimizado cumple con los requisitos de linealidad, exactitud, precisión, las pruebas de Grubbs en ensayos la detección de datos atípicos y las pruebas de Levene para las pruebas de homogeneidad de las varianzas entre grupos. La curva de calibración experimental del método obedece a $A = -0,1481 + 1.01996 * (As, \mu\text{g/L})$, con valores de recuperación entre 95,15% a 101,60%. Además, se ha establecido un límite de detección (LD) de 4.45 µg/L de As y un límite de cuantificación (LC) de 14.06 µg/L de As.

RECONOCIMIENTOS

Los autores expresan su gratitud al Instituto de Investigaciones Químicas de la UMSA y al Laboratorio de Hidroquímica, y al Subprograma Hidrogeología & Biogeoquímica Agua/Suelo dentro del programa UMSA – ASDI, al Proyecto BOL 7005 del Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) por el sustento financiero. A la Dra. Eleonore Resongles del IRD – Bolivia, por la validación del MRI en el laboratorio de HydroSciences de Montpellier – Francia, y a Ktlyn Aguirre de la Quintana, por la adquisición de datos en laboratorio.

REFERENCIAS

- ¹ Abollino, O., Maurizio, A., Mery, M., Corrado, S., Edoardo, M., & Barberis, R. *Environmental pollution*, 2002, **119**, 177-193.
- ² Sparks, D., *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier Inc. 2003
- ³ Sposito Garrison, *The chemistry of soils*, New York, United States of America. 2008
- ⁴ Stoeppler, M. *Hazardous metals in the environment*. Amsterdam: Elsevier. 1992
- ⁵ Hödrejärvi, H., & Vaarmann, A. *Analytica Chimica Acta*, 1999, **396**, 293-301.
- ⁶ Lima, I., Ramos Ramos, O.E., Ormachea, M., Chambia Tapia, M.I., Quintanilla, J., Arslan, A., Jyoti, P., Islam, T., Bhattacharya, P., *Journal of Hydrology* 594. 2021
- ⁷ Ramos Ramos, O.E., Cáceres, L.F., Ormachea, M., Bhattacharya, P., Quino, I., Quintanilla, J., Sracek, O., Thunvik, R., Bundschuh, J., Garcia, M.E., *Environmental Earth Sciences*, 2012, **66**, 793–807.
- ⁸ Ormachea, M., Wern, H., Johnsson, F., Bhattacharya, P., Sracek, O., Thunvik, R., Quintanilla J., Bundschuh, J., *Journal of Hazardous Materials*, 2013, **262**, 924-940
- ⁹ Bhattacharya, P., Welch, A., Stollenwerk, K., McLaughlin, M., Bundschuh, J., Panaullah, *Science of the total environment*, 2007, **379**, 109–120
- ¹⁰ Rodríguez-Eugenio, N., Pennock, D., & Michael, M., *La contaminación del suelo: una realidad oculta*, 2018
- ¹¹ Aruquipa, R. (2016). Extracción y análisis de elementos traza por Fluorencia de Rayos X por Reflexion Total (FRXT). La Paz, Bolivia: UMSA
- ¹² Analytik Jena AG., *Manual de usuario ContrAA800.*, 2019
- ¹³ Chambia Tapia, M.I. (2022). Especiación geoquímica de elementos traza en sedimentos de la cuenca Katari Bajo, Altiplano boliviano. La Paz, Bolivia: UMSA.
- ¹⁴ Cáceres, L.F. (2005). Sistemas de preconcentración para plomo en aguas salinas y su determinación empleando modificadores químicos convencionales y permanentes por espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito. La Paz, Bolivia: UMSA.
- ¹⁵ Alfassi, Z. B.; 2008. Determination of trace elements. John Wiley & Sons, pp 187 y 239
- ¹⁶ Magnusson, B. (2014). The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics.
- ¹⁷ Currie, Lloyd A., *Analytica Chimica Acta* 391.2 (1999): 105-126.