



# Determinación del contenido de plomo, cromo y mercurio total a nivel traza en matriz de cemento mediante las técnicas analíticas de FAAS, GFAAS y CVAAS: Validación del método de ensayo

*DETERMINATION OF TOTAL CONTENT OF LEAD, CHROMIUM, AND MERCURY AT TRACE LEVELS IN CEMENT MATRIX USING FAAS, GFAAS, AND CVAAS: VALIDATION OF THE METHOD*

**Bryan Calderón - Jiménez**

Investigador del Departamento de Metrología en Química,  
LACOMET, MEIC, Costa Rica  
[bcalderon@lacomet.go.cr](mailto:bcalderon@lacomet.go.cr)

**Jimmy Venegas Padilla**

Investigador del Departamento de Metrología en Química,  
LACOMET, MEIC, Costa Rica  
[jvenegas@lacomet.go.cr](mailto:jvenegas@lacomet.go.cr)

**José Pablo Sibaja Brenes**

Académico, Escuela de Química,  
Universidad Nacional, Costa Rica  
[jose.sibaja.brenes@una.cr](mailto:jose.sibaja.brenes@una.cr)

**Químico. Jorge Salazar Delgado**

Investigador. Unidad de Materiales y Pavimentos  
LanammeUCR, Costa Rica  
[jorge.salazardelgado@ucr.ac.cr](mailto:jorge.salazardelgado@ucr.ac.cr)

**Ing. Ellen Rodríguez Castro**

Jefe Laboratorio de Ligantes Asfálticos  
LanammeUCR, Costa Rica  
[ellen.rodriguez@ucr.ac.cr](mailto:ellen.rodriguez@ucr.ac.cr)

**Fecha de recepción:** 31 de Octubre de 2016 / **Fecha de aprobación:** 17 de mayo de 2017

**Índices y Bases de Datos:**

latindex

UCRIndex

-  [revistas.ucr.ac.cr/index.php/materiales](http://revistas.ucr.ac.cr/index.php/materiales)
-  [lanamme.ucr.ac.cr](http://lanamme.ucr.ac.cr)
-  [metodosmateriales.lanamme@ucr.ac.cr](mailto:metodosmateriales.lanamme@ucr.ac.cr)

**Políticas de Uso:**



Revista Métodos y Materiales por LanammeUCR se distribuye bajo:  
Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivar 4.0  
Internacional. ISSN impreso: 2215-342X. ISSN electrónico: 2215-4558

# Determinación del contenido de plomo, cromo y mercurio total a nivel traza en matriz de cemento mediante las técnicas analíticas de FAAS, GFAAS y CVAAS: Validación del método de ensayo

*DETERMINATION OF TOTAL CONTENT OF LEAD, CHROMIUM, AND MERCURY AT TRACE LEVELS IN CEMENT MATRIX USING FAAS, GFAAS, AND CVAAS: VALIDATION OF THE METHOD*

## **Bryan Calderón - Jiménez**

Investigador del Departamento de Metrología en Química, LACOMET, MEIC, Costa Rica  
[bcalderon@lacomnet.go.cr](mailto:bcalderon@lacomnet.go.cr)

## **Jimmy Venegas Padilla**

Investigador del Departamento de Metrología en Química, LACOMET, MEIC, Costa Rica  
[jvenegas@lacomnet.go.cr](mailto:jvenegas@lacomnet.go.cr)

## **José Pablo Sibaja Brenes**

Académico, Escuela de Química, Universidad Nacional, Costa Rica  
[jose.sibaja.brenes@una.cr](mailto:jose.sibaja.brenes@una.cr)

## **Químico. Jorge Salazar Delgado**

Investigador. Unidad de Materiales y Pavimentos LanammeUCR, Costa Rica  
[jorge.salazardelgado@ucr.ac.cr](mailto:jorge.salazardelgado@ucr.ac.cr)

## **Ing. Ellen Rodríguez Castro**

Jefe Laboratorio de Ligantes Asfálticos LanammeUCR, Costa Rica  
[ellen.rodriguez@ucr.ac.cr](mailto:ellen.rodriguez@ucr.ac.cr)

**Fecha de recepción:** 31 de Octubre de 2016 / **Fecha de aprobación:** 17 de mayo de 2017

## RESUMEN

El presente estudio muestra el proceso de validación de los métodos de ensayo utilizados para la determinación del contenido de Plomo (Pb), Cromo (Cr) y Mercurio (Hg) total a nivel de traza en matriz de cemento mediante las técnicas analíticas de Espectrofotometría de Absorción Atómica en Llama (FAAS, por sus siglas en inglés), Espectroscopia de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GFAAS, por sus siglas en inglés) y Espectroscopia de Absorción Atómica por Vapor Frío (CVAAS, por sus siglas en inglés). El método seleccionado para digerir la matriz de cemento consistió en una digestión ácida en multi-etapas asistida por microondas, la cual mostró la capacidad de disolver, en un tiempo de 3,5, h muestras de 0,5 g de cemento, generando digestiones sin presencia de partículas o algún otro remanente sólido. La linealidad de los métodos FAAS, GFAAS y CVAAS fue corroborada mediante el análisis de bondad de ajuste modelo lineal de mínimos cuadrados ordinarios (OLS, por sus siglas en inglés) y el estudio gráfico de los residuales obtenidos de la curva de calibración. La homocedasticidad de la varianza del modelo OLS fue demostrada al emplear la prueba de Bartlett. Los resultados mostraron que las diferentes técnicas analíticas empleadas poseen una excelente linealidad en el ámbito de trabajo establecido en la validación. La sensibilidad de las curvas de calibración se mantuvo invariable

en el transcurso del tiempo para cada uno de los elementos estudiados. Los métodos mostraron un pequeño incremento de la repetibilidad y de la repetibilidad intermedia al comparar los resultados obtenidos en matriz acuosa, sin embargo, fueron inferiores al 4 % y al 6 %, respectivamente. El cemento ejerció sobre las determinaciones de Cr y Pb por FAAS, un efecto matriz, el cual fue disminuido utilizando correcciones de fondo con lámpara de deuterio. Las recuperaciones obtenidas para este tipo de técnica fueron de un 106,5 % para el análisis de Pb y un 90,5 % para el análisis de Cr. En el caso de las determinaciones de Pb por GFAAS y Hg por la técnica de CVAAS se observaron recuperaciones del 100 % en los elementos estudiados. Los límites de detección ( $L_D$ ) alcanzados en esta validación muestran niveles de  $0,016 \text{ mg kg}^{-1}$  para el Cr (FAAS),  $0,064 \text{ mg kg}^{-1}$  para el Pb (AAS),  $8,72 \mu\text{g kg}^{-1}$  para el Pb (GFAAS) y  $0,43 \mu\text{g kg}^{-1}$  para el Hg (CVAAS). Por último, la incertidumbre de las mediciones estimada en este estudio demostró que las mediciones de los elementos pesados, específicamente Pb, Cr y Hg pueden realizarse con un nivel de incertidumbre alrededor de 3,95 %, 2,28 % y 13,27 %, respectivamente. Se concluye que los métodos de ensayo evaluados en este estudio presentan un buen desempeño para medir Cr, Pb y Hg en cemento, siempre y cuando se contemplen factores importantes como lo son la correcta digestión de las muestras y la corrección de algunos efectos sistemáticos.

## ABSTRACT

This study shows the validation process for the determination of total trace concentration of lead (Pb), chromium (Cr) and mercury (Hg) in cement matrix using analytical techniques FAAS, GFAAS and CVAAS. The proposed digestion method consisted in a multistage microwave digestion, which showed the capability to dissolve all the sample (0,5 g) in 3,5 h without the presence of particles or remain solid. The linearity of the methods FAAS, GFAAS and CVAAS were corroborated using ordinary least square model (OLS) and using a graphical interpretation of the residuals from the calibration curve. The homoscedasticity of the variance was demonstrated using the Bartlett test. The results show a good agreement and excellent results in terms of linearity of the methods. The sensitivity of the calibration curves remained invariant over the time. The methods showed a small increase of the repeatability and intermediate repeatability comparing with the obtained for aqueous matrix. However, the repeatability components are less than 4 % and 6 %, respectively. The results also showed how the matrix effect, as a source of error in the determination of Cr and Pb by FAAS, was reduced using

deuterium lamp as a background correction. The recoveries obtained for FAAS methods were 106.5 % for Pb and 90.5 % for Cr. The Pb and Hg were measured using GFAAS and CVAAS. These methods obtained a 100% of recovery of the element tested. The LOD obtained in this validation show reach levels of 0.016 mg kg<sup>-1</sup> for Cr (FAAS), 0.064 mg kg<sup>-1</sup> for Pb (AAS), 8.72 µg kg<sup>-1</sup> for Pb (GFAAS) and 0.43 µg kg<sup>-1</sup> for Hg (CVAAS). Finally, the uncertainty of these methods had a low impact in the measurement, having in relative terms a level of 3.95 %, 2.28 % y 13.27 % for Pb, Cr and Hg, respectively. It is concluded that these methods show a good performance to measure metals, specifically Pb, Cr and Hg in the cement matrix, if some factors such as proper digestion of the samples and systematic effects correction will be consider.

PALABRAS CLAVE: metales pesados, validación del método, cemento hidráulico, FAAS, GFAAS, CVAAS

KEYWORDS: heavy metals, validation method, hydraulic cement, FAAS, GFAAS, CVAAS

## 1. INTRODUCCIÓN

A través de los años se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar métodos para la caracterización química de los cementos que brinden procedimientos de análisis químicos confiables (BS EN 196-7, 2007; BS EN 196-2, 2013; BS EN 196-21, 1992; ASTM C 114-15, 2015). Estos métodos de análisis cuantitativo han sido enfocados a determinar el contenido de los constituyentes mayoritarios en el cemento, específicamente los óxidos metálicos tales como el Óxido de Calcio (CaO), Óxido de Magnesio (MgO), Óxido de Aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y Óxido de Hierro (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (ASTM C114-15, 2015). Además, la mayoría de los procedimientos existentes corresponden a técnicas gravimétricas y valoraciones químicas que presentan una sencillez y una factibilidad a la hora de ser implementados en los laboratorios. Sin embargo, pese a la gran aplicabilidad y robustez que confieren este tipo de técnicas clásicas, en muchas ocasiones en términos prácticos conllevan un consumo considerable del tiempo, el cual debe ser valorado antes de su implementación en el laboratorio.

En este contexto, las técnicas espectrofotométricas han sido ampliamente utilizadas en la caracterización química de los cementos y sus materias primas. Específicamente, la espectrofotometría se ha empleado para la cuantificación de los elementos mayoritarios y los elementos minoritarios en el cemento como el Calcio (Ca), Silicio (Si), Aluminio (Al), Hierro (Fe), Sodio (Na), Potasio(K), Magnesio (Mg), Azufre (S),

Titanio (Ti), Magnesio (Mn), Fósforo (P), entre otros (Bhatty et al 1995). Por ejemplo, el ASTM (ASTM C114-15, 2015; ASTM STP985, 1988) desarrolló métodos clásicos y espectroquímicos para el análisis en cementos hidráulicos. Estos métodos usualmente son utilizados para la determinación del contenido de elementos mayoritarios y minoritarios en el cemento, como por ejemplo: Dióxido de Silicio (SiO<sub>2</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Óxido de Estroncio (SrO), Óxido de Manganeso (III) (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Óxido de Potasio (K<sub>2</sub>O), Óxido de Sodio (Na<sub>2</sub>O), CaO y MgO, entre otros. Asimismo, actualmente solo existen algunas investigaciones que reportan la determinación de elementos traza en el clinker y en el cemento, las cuales han tenido únicamente como objetivo establecer el efecto de los elementos traza en las propiedades mecánicas del cemento (Miller, 1976, Bhatty et al., 1995, Murat y Sorrentino, 1996). Lo anterior deja de manifiesto que a nivel nacional e internacional no existen métodos normalizados que brinden los procedimientos adecuados para la determinación del contenido total de elementos traza en la matriz de cemento, tales como: Cd, Hg, Pb, As, Cr, Ba, Ta, At, Ni, Be, Ag, Sr.

A pesar de lo anterior, la determinación del contenido de los elementos traza en el cemento hidráulico es de suma importancia para el establecimiento de la calidad de este tipo de producto, ya que concede la posibilidad de determinar el contenido de los elementos tóxicos (por ejemplo, Pb, Cr, Hg, entre otros) incorporados al cemento por medio de los procesos de co-procesamiento, más discusión y detalles sobre este tema se encuentran descritos por Venegas et al., 2017. Debido a lo

anterior, el monitoreo y control de los elementos traza debería ser una variable de importancia para la industria del cemento, los organismos regulatorios y los organismos reglamentarios.

Actualmente, en Costa Rica, la nueva norma nacional de cemento hidráulico "Cemento hidráulico-Especificaciones y Requisitos", ha incorporado un apartado específico donde se solicita a los productores y a los importadores de cemento reportar el contenido de los elementos traza presentes en el cemento hidráulico (INTE 06-11-15, 2015). En esta misma norma, se recomienda el uso de diversas técnicas analíticas para la determinación del contenido de elementos traza, tales como: la Espectrofotometría de Absorción Atómica en Llama (FAAS, por sus siglas en inglés), Espectroscopia de Absorción Atómica con Horno de Grafito (GFAAS, por sus siglas en inglés), Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES, por sus siglas en inglés), Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS, por sus siglas en inglés), Espectrometría de Fluorescencia Atómica por generación de Vapor Frío (CVAFS, por sus siglas en inglés) y la Espectroscopia de Absorción Atómica por generación de Vapor Frío (CVAAS, por sus siglas en inglés).

Debido a la importancia de las mediciones químicas para establecer la calidad de los cementos, además de la imperativa necesidad de contar con información que oriente y establezca una estrategia para realizar la validación de los métodos de ensayo para la determinación del contenido de los metales pesados en los cementos hidráulicos, el presente estudio tuvo como objetivo desarrollar la validación e implementación de diversos métodos espectroquímicos para la determinación del Pb, Cr y Hg, en matriz de cemento.

## 2. SUSTANCIAS Y ENSAYOS QUÍMICOS

### 2.1. Sustancias químicas

Los reactivos empleados para el desarrollo de esta investigación se describen a continuación. Se utilizó ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) marca J. T. Baker al 70% en masas, ácido clorhídrico (HCl) marca Merck al ~36,5 % en masa; ácido fluorhídrico marca Merck (HF) al  $\geq 48$  % en masa y ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) marca Merck al  $\geq 99,0$  % en masa y volumen, para preparar las disoluciones de digestión. Todos los ácidos empleados fueron calidad grado reactivo (GR). Materiales de referencia certificados (MRC) marca High Purity® (Partnumber: 1000012-1; Partnumber: 100028-1) con una concentración e incertidumbre expandida de  $(1000 \pm 3)$   $\text{mgL}^{-1}$  fueron utilizados para la preparación de las curvas de calibración en las mediciones de Pb y Cr. Para

el caso de Hg se utilizó un MRC marca SpectroPure® (Lot Number 4304878) con una concentración e incertidumbre de  $(1000 \pm 5)$   $\text{mgL}^{-1}$ . Dichos MRC contaban con trazabilidad al S.I. La concentración en masa ( $\text{mg kg}^{-1}$  y  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) en los patrones de calibración fue calculada mediante el uso de los valores de densidad indicados en los certificados. No obstante, los valores de densidad, previo a su uso, de cada uno de los MRC fue verificado por medio de la estimación de densidad, utilizando un densímetro de oscilación armónica marca Anton Paar, modelo DMA 5000. El agua desionizada utilizada en los diversos procesos de medición fue producida por un sistema de destilación acoplado a un sistema desionizador, Marca Millipore Milli Q, Modelo Element A 10. La resistividad del agua desionizada utilizada en este estudio fue mayor a los 18  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  a 25 °C, catalogándose agua calidad ASTM I en función de su resistividad (ASTM, D1193-99e1).

### 2.2. Ensayos químicos

#### 2.2.1. Pruebas de recuperación y enriquecimientos para el análisis espectroquímico

Se utilizó una muestra de cemento hidráulico facilitada por el Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LANAMME-UCR). Una porción de las muestras fue seleccionada de manera aleatoria para establecer el contenido de Pb, Cr y Hg, que estaba presente en la matriz de cemento, mientras que otra porción fue enriquecida adicionando una cantidad conocida de Pb, Cr y Hg. Para lo anterior, se midió una masa aproximadamente de 0,5 g de la matriz de cemento y se dispuso en los recipientes de digestión de Perfluoroalcóxido (PFA). Las muestras de cemento fueron sometidas al método de digestión multietapa que se describe en el apartado 2.2.2. Posteriormente, se realizó la cuantificación de los elementos presentes en las muestras de cemento para así obtener el desempeño de recuperación del método de medida.

Alternamente, con la finalidad de verificar la correcta implementación de los métodos en su alcance original (matriz acuosa), se procedió a generar muestras simuladas en matriz acuosa con concentración conocida de Pb, Cr y Hg. Además, este ejercicio tuvo como objetivo comparar experimentalmente el desempeño de los métodos en sus alcances originales (matriz acuosa) con respecto a su aplicación y uso en la matriz de cemento.

#### 2.2.2. Digestión asistida por microondas

La digestión del cemento hidráulico fue realizada según el método recomendado en el anexo A de la norma INTE 06 -11-

15: 2015 (INTE 06 -11-22, 2015). Se midió una masa de 0,5 g de cada muestra y se depositó en un recipiente de digestión de PFA. En la primera etapa se adicionó a cada contenedor de PFA 8,00 mL de HNO<sub>3</sub> al 70 % en masa y se sometió al primer tratamiento asistido por microondas, ver cuadro 1. Luego de unos 40 min de enfriamiento, con mucha precaución y en la capilla de extracción se adicionó 4,00 mL de HF al ~48 % en masa y 2,00 mL de HCl al ~36,5 % en masa. Se realizó la digestión de las muestras siguiendo el programa de la etapa 2 descrito en el cuadro 1. Una vez finalizado el enfriamiento de la segunda etapa, los contenedores de PFA se abrieron en la capilla de extracción y se les adicionó 35,50 mL de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al 5 % en masa y volumen, se cerraron herméticamente los contenedores y se procedió con la tercera etapa del proceso de digestión (ver cuadro 1). Como proceso de control de calidad, adicional al blanco reactivo para la corrección de su efecto sobre la técnica de análisis, se digirieron blancos reactivos enriquecidos con cantidades conocidas de Pb, Cr y Hg. Las muestras digeridas se transfirieron cuantitativamente a un balón aforado de polipropileno (PP) y se aforaron con agua desionizada con una resistividad >18 MΩ • cm a 25 °C (Pedersen, 1994; INTE 06-11-22, 2015).

**Tabla 1. Programación utilizada en la digestión asistida por microondas para la determinación de Pb, Cr, Hg**

Etapa	Reactivo	Tiempo (min)	Presión máxima (psi)	Potencia (W)
1	8 mL HNO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	13	140	630
		15		504
		10		0
Enfriamiento 40 min				
2	4 mL HF <sup>b</sup> 2 mL HCl <sup>c</sup>	12	140	567
		12		441
		10		0
Enfriamiento 40 min				
3	35,5 mL H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> <sup>d</sup>	6	80	630
		12		504
		10		0
Enfriamiento 20 min				

<sup>a</sup> HNO<sub>3</sub> al 70 % m/m; <sup>b</sup> HF al 48 % m/m; <sup>c</sup> HCl al 36,6 % m/m; <sup>d</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al 5 % m/v. Sistema de digestión por microondas marca CEM Mars, modelo 230/60.w.

La verificación de la potencia del digestor de microondas se realizó según lo descrito la norma INTE-06-11-22:2015. Brevemente se describe el procedimiento. Se colocó en el digestor de microondas (2000 ± 2) mL de agua a temperatura ambiente. Se midió la temperatura inicial del agua con un termómetro con una resolución de 0,1 °C. Posteriormente, se calentó el sistema por un tiempo de 4 min con una potencia del 100%. Una vez finalizado el ciclo de calentamiento, se midió nuevamente la temperatura del agua. Se estableció el gradiente de temperatura para así poder estimar y verificar la potencia del sistema de digestión por microondas. Para más detalle de este procedimiento ver (INTE-06-11-22:2015).

### 2.2.3. Determinación de plomo en matriz de cemento

#### 2.2.3.1. Determinación de plomo por FAAS.

El método utilizado para la determinación del Pb fue el descrito por el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012) 3111-B con adaptaciones para obtener un buen desempeño del método; en el cual a partir de un MRC de 991,08 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, se preparó por dilución gravimétrica una disolución intermedia de 20 mg kg<sup>-1</sup>. De esta disolución intermedia, se generó mediante dilución gravimétrica patrones de calibración de 0,40 mg kg<sup>-1</sup>, 0,60 mg kg<sup>-1</sup>, 0,70 mg kg<sup>-1</sup>, 0,80 mg kg<sup>-1</sup> y 1,00 mg kg<sup>-1</sup>. La disolución intermedia y los patrones de calibración fueron preparados utilizando agua desionizada con una resistividad > 18 MΩ•cm a 25 °C y empleando balones aforados (clase A) previamente acondicionados con HNO<sub>3</sub> al 2% en masa. La digestión de las muestras de cemento y los blancos reactivos enriquecidos fueron realizadas según lo descrito en el apartado 2.2.2. Los blancos analíticos utilizados para el ajuste instrumental consistieron en agua desionizada con una resistividad de >18 MΩ•cm a 25 °C. Cada disolución fue preparada al instante de la medición con la finalidad de evitar posibles efectos en la concentración por efectos de transpiración y formación de los óxidos de los metales en disolución.

Para la optimización y la operación del Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AAS, por sus siglas en inglés) se realizó el siguiente procedimiento. Se efectuó de manera manual la alineación de la lámpara, la alineación vertical y la alineación horizontal del quemador, así como el ajuste del nebulizador utilizando una disolución de chequeo de Pb con concentración de 5 mg L<sup>-1</sup>. La optimización de las condiciones de operación se logró hasta alcanzar la máxima absorbancia de la disolución de chequeo (A~0,200 u.a). La descripción del equipo utilizado y las condiciones de operación del espectrofotómetro se pueden observar en el Cuadro 2.

**Tabla 2. Condiciones instrumentales empleadas para la determinación del Pb y Cr en mediante la técnica de FAAS**

Parámetro	Elemento	
	Pb	Cr
Tipo de lámpara	Cátodo hueco	Cátodo hueco
Longitud de onda (nm)	217,0	357,9
Slit (nm)	1,0	0,2
Corrección de fondo	Lámpara de deuterio	Lámpara de deuterio
Tipo de llama	Aire-Acetileno	Aire-Acetileno
Flujo de Aire-Acetileno (l/min)	13,50 – 1,60	13,50 - 3,05

AAS, marca VARIAN, modelo AA 240FS, modalidad FAAS, sistema de inyección manual.

### 2.2.3.2. Determinación de Plomo por GFAAS

Para el análisis de Pb por la técnica de GFAAS se utilizó el método normalizado INTE/ISO 15586:2015 (INTE/ISO 15586:2015, 2015). A continuación, se describe brevemente el procedimiento. A partir de un MRC de 991,08 mg kg<sup>-1</sup> de Pb, se preparó una disolución madre de 20 mg kg<sup>-1</sup>. De esta disolución madre se preparó por dilución gravimétrica una disolución intermedia de 855 µg kg<sup>-1</sup>. De esta última disolución, se prepararon patrones de calibración cuyas concentraciones fueron de 17,5 µg kg<sup>-1</sup>, 35,0 µg kg<sup>-1</sup>, 52,5 µg kg<sup>-1</sup>, 70,0 µg kg<sup>-1</sup> y 87,5 µg kg<sup>-1</sup>. La disolución intermedia y los patrones de calibración fueron preparados utilizando agua desionizada ( $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  a 25 °C), empleando recipientes volumétricos (clase A) previamente acondicionados con HNO<sub>3</sub> al 2 % en masa. Los blancos analíticos utilizados para el ajuste instrumental consistieron en agua desionizada con una resistividad de  $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  a 25 °C. Cada disolución fue preparada al instante de la medición con la finalidad de evitar posibles efectos en la concentración por procesos de transpiración y formación de óxidos.

La digestión de las muestras del cemento y los blancos reactivos enriquecidos se realizó según lo especifica el apartado 2.2.2. Las mediciones se llevaron a cabo con un Espectrofotómetro de Absorción Atómica con Horno de Grafito con corrección longitudinal de efecto Zeeman, marca PerkinElmer, modelo PinAAcle 900T acoplado a un sistema automuestreador marca PerkinElmer, modelo AS 900. La temperatura utilizada para la pirólisis y la atomización de la muestra, así como las condiciones de trabajo se muestran en el Cuadro 3. Únicamente se analizaron por esta técnica las

muestras de cemento que presentaron concentraciones de Pb inferiores al límite de cuantificación (L<sub>Q</sub>) del método de FAAS.

**Tabla 3. Condiciones instrumentales empleadas para la determinación de Pb mediante la técnica de GFAAS**

Descripción	Elemento
	Pb
Tipo de lámpara	Descarga sin electrodos
Longitud de onda (nm)	283,3
Slit (nm)	1,0
Corrección de fondo	Efecto de Zeeman
Volumen de inyección (µL)	20,0
Temperatura de pirólisis (°C)	1200
Temperatura de atomización (°C)	1900
Gas de purga	Ar
Modificador químico	Pd + Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

GFAAS con corrección longitudinal de efecto Zeeman, marca PerkinElmer, modelo PinAAcle 900T acoplado a un sistema automuestreador marca PerkinElmer, modelo AS 900.

### 2.2.4. Determinación de cromo por FAAS

El método utilizado para la determinación del Cr fue el descrito por el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012) 3111-B con algunas adaptaciones. A partir de un MRC de 987,17 mg kg<sup>-1</sup> de Cr, se preparó por dilución gravimétrica una disolución intermedia de 10 mg kg<sup>-1</sup>. De esta disolución intermedia se prepararon patrones de calibración con concentración de 0,10 mg kg<sup>-1</sup>; 0,20 mg kg<sup>-1</sup>, 0,30 mg kg<sup>-1</sup>, 0,40 mg kg<sup>-1</sup> y 0,50 mg kg<sup>-1</sup> mediante dilución gravimétrica. La disolución intermedia y los patrones de calibración fueron preparadas utilizando agua desionizada ( $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ), empleando recipientes volumétricos (clase A) previamente acondicionados con HNO<sub>3</sub> al 2 % en masa. La digestión de las muestras de cemento y los blancos reactivos enriquecidos fueron realizadas según lo descrito en el apartado 2.2.2. Los blancos analíticos utilizados para el ajuste instrumental consistieron en agua desionizada con una resistividad de  $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  a 25 °C. Cada disolución fue preparada al instante del análisis con la finalidad de evitar posibles efectos por transpiración y por formación de óxidos.

Se realizó la alineación de la lámpara de forma manual, así como la alineación vertical y la alineación horizontal del quemador y el ajuste del nebulizador utilizando una disolución de chequeo de 2,5 mg L<sup>-1</sup>, hasta alcanzar una señal de 0,2 unidades de absorbancia. Se analizaron las muestras y la curva de calibración

empleando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica marca VARIAN, modelo AA240 FS por aspiración directa bajo las condiciones de trabajo que se indican en Cuadro 2.

### 2.2.5. Determinación de mercurio por CVAAS

El método utilizado para la determinación del Hg fue el descrito por el EPA (EPA, 1994) con algunas adaptaciones, en el cual a partir de un MRC de 1000 mgL<sup>-1</sup> de Hg, se preparó por dilución volumétrica una disolución madre de 2000 µgL<sup>-1</sup> al 10 % en masa de HNO<sub>3</sub>. De esta disolución madre se preparó por dilución volumétrica una disolución intermedia de 100 µg L<sup>-1</sup> Hg, la cual a su vez se utilizó para preparar patrones de calibración con concentración de 3,0 µgL<sup>-1</sup>, 5,0 µgL<sup>-1</sup>, 8,0 µgL<sup>-1</sup>, 10 µgL<sup>-1</sup> y 15 µgL<sup>-1</sup>. Previo a adicionar la alícuota de Hg para la preparación de la disolución intermedia y los patrones de calibración se adicionó 2,00 mL HNO<sub>3</sub> concentrado, 2,00 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y 2 gotas de KMnO<sub>4</sub> al 5 % masa y volumen, con la finalidad de brindar mayor estabilidad y fijación del Hg. La disolución intermedia y los patrones de calibración fueron preparadas utilizando agua desionizada (≥18 MΩ•cm a 25 °C), empleando recipientes volumétricos (clase A) previamente acondicionados con HNO<sub>3</sub> al 2 % en masa (McIntosh y Welz, 1999; PerkinElmer 1994; PerkinElmer, 1999).

Se realizó la alineación vertical y horizontal de la celda de cuarzo de forma automática en el equipo PerkinElmer PinAAcle 900T. Para la generación de la atomización por vapor frío se utilizó un generador de vapor frío e hidruros marca PerkinElmer equipo FIAS 100. Las condiciones de funcionamiento se encuentran en el cuadro 4. Las muestras fueron inyectadas con el automuestreador marca PerkinElmer, modelo AS 900 (McIntosh y Welz, 1999; PerkinElmer 1994; Perkin Elmer, 1999).

Tabla 4. Condiciones instrumentales empleadas para la determinación de Hg mediante la técnica de CVAAS	
Parámetro	Elemento
	Hg
Tipo de lámpara	Cátodo hueco
Longitud de onda (nm)	253,7
Slit (nm)	0,7

Tabla 4. Condiciones instrumentales empleadas para la determinación de Hg mediante la técnica de CVAAS

Parámetro	Elemento
	Hg
Flujo de gas de arrastre (mL/min)	40
Gas de arrastre	Ar
Reductor	SnCl <sub>2</sub>

AAS, marca PerkinElmer, modelo PinAAcle 900T acoplado a un sistema automuestreador marca PerkinElmer, modelo AS 900.

### 2.2.6. Validación de los métodos de ensayo

Los métodos descritos anteriormente son métodos normalizados cuyo alcance es la determinación y cuantificación de Pb, Cr y Hg en matriz acuosa. Lo anterior, no limita su utilización en otras matrices. Sin embargo, es importante destacar que cuando un método es utilizado fuera del alcance declarado es necesario realizar los estudios pertinentes para asegurar que sigue siendo técnicamente apto para su uso, tal y como lo sugiere claramente la norma ISO 17025:2005 en su apartado de validación de métodos. Además, el proceso de validación tiene el objetivo de verificar que la metodología utilizada se basa en principios técnicos sólidos, los cuales han sido planificados o reducido con fines prácticos de medición (Taylor, 1983). Debido a lo anterior, el presente estudio estableció un plan de verificación y validación cuyo objetivo fue estudiar el desempeño de los métodos en la matriz de cemento. El plan de validación contempló un diseño empleando un analista, analizando 7 muestras independientes para cada uno de los elementos analizados y fue realizado durante tres periodos diferentes de tiempo, generando un total de 21 muestras analizadas por elemento.

Los parámetros del desempeño seleccionados en el plan de validación fueron los siguientes: ámbito de trabajo, linealidad, sensibilidad, precisión (repetibilidad y repetibilidad intermedia), exactitud (recuperación), límite de detección (L<sub>D</sub>), límite de cuantificación (L<sub>Q</sub>) y la incertidumbre de medición los cuales se describen a continuación:

#### 2.2.6.1. Ámbito de trabajo

Se estableció como ámbito de trabajo el intervalo de valores obtenidos entre el L<sub>Q</sub> y la máxima concentración del analito establecida en la curva de calibración (Ellison et al, 2009).

### 2.2.6.2. Linealidad y sensibilidad

La linealidad del método fue corroborada estableciendo un ajuste lineal por el método de regresión lineal, específicamente se utilizó un modelo de mínimos cuadrados ordinarios (OLS, por sus siglas en inglés) para los métodos que presentaron curvas de calibración con homocedasticidad de la varianza. Para los que no cumplieron con este criterio, se utilizó una regresión lineal ponderada (WLS, por sus siglas en inglés) para compensar el peso en la incertidumbre por la heterocedasticidad de la varianza. El coeficiente de correlación de Pearson se utilizó para determinar el grado de linealidad asociado entre las medidas de absorbancia del equipo y la concentración de los patrones. Otras herramientas gráficas y estadísticas como las gráficas de residuales y la prueba de Bartlett fueron utilizadas para corroborar la homocedasticidad de la varianza. La pendiente obtenida de la regresión se utilizó para calcular la sensibilidad de cada uno de los métodos (Ellison et al, 2009). Los modelos que representan a la regresión lineal por OLS y por WLS, así como la prueba de Bartlett se muestran en las Ec. 1, Ec. 2 y Ec. 3, respectivamente.

Modelo regresión lineal OLS:

$$y = \alpha + bx, \quad b = \frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}, \quad \alpha = \bar{y} - b\bar{x} \quad [1]$$

Modelo de regresión lineal WLS

$$y_w = \alpha_w + b_w x, \quad b_w = \frac{\sum_{i=1}^n [w_i x_i y_i - n \bar{x}_w \bar{y}_w]}{\sum_{i=1}^n (w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2)}, \quad \alpha_w = \bar{y}_w - b_w \bar{x}_w \quad [2]$$

Donde  $w_i = \frac{s_i^{-2}}{\sum_{i=1}^k s_i^{-2}/n}$ ,  $\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^k w_i x_i}{n}$ ,  $\bar{y}_w = \frac{\sum_{i=1}^k w_i y_i}{n}$

Prueba de Bartlett:

$$\chi^2 = \frac{(N - k) \ln(s_p^2) + \sum_{i=1}^k (N_i - 1) \ln(s_i^2)}{1 + (1/(3(k-1))) (\sum_{i=1}^k (N_i - 1) / (N_i - 1)) - 1/(N - k)} \quad [3]$$

Donde  $N = \sum_{i=1}^k n_i$  y  $s_p^2 = 1/N - k \sum_{i=1}^k (n_i - 1) s_i^2$

### 2.2.6.3. Precisión

El análisis de precisión se realizó empleando un análisis de varianza de un factor (ANOVA). De los resultados del ANOVA los cuadrados medios de cada una de las componentes de variabilidad, entre los grupos ( $M_b$ ) y dentro de los grupos ( $M_w$ ), fueron utilizadas para determinar la repetibilidad ( $s_r$ ) y la repetibilidad intermedia ( $s_l$ ) de los métodos (Ellison et al, 2009; Ramsey y Ellison, 2007), como se puede observar en las Ec. 4 y Ec. 5:

$$S_r = \sqrt{M_w} \quad [4]$$

$$S_l = \sqrt{s_r^2 + s_b^2} = \sqrt{M_w + \left( \frac{M_b - M_w}{n} \right)} \quad [5]$$

### 2.2.6.4. Exactitud

El sesgo fue determinado en términos de recuperación (%R) tal como lo establece Burns (2002) y Barwick y Ellison (2000). Para lo cual se enriquecieron muestras en disolución acuosa y en matriz de cemento como se describió previamente en el apartado 2.2.1. El modelo para el cálculo de la recuperación en matriz de cemento es el siguiente (Burns, 2002):

$$\bar{R}_i (\%) = \frac{\bar{c}_{o+s} - \bar{c}_o}{c_s} \cdot rep \cdot 100 \quad [6]$$

Donde  $\bar{R}_i$  es el porcentaje de recuperación promedio del elemento  $i$ ,  $\bar{c}_{o+s}$  es la concentración promedio del elemento  $i$  determinada en la muestra enriquecida,  $\bar{c}_o$  es la concentración promedio del elemento  $i$  en el cemento de referencia sin enriquecer,  $c_s$  es la concentración del elemento  $i$  adicionada para enriquecer el cemento de referencia y  $rep$  es un factor de repetibilidad asociado a la medición de varias réplicas, el cual tiene un valor de 1.

Para las determinaciones en disolución acuosa se utilizó el siguiente modelo matemático:

$$\bar{R}_i (\%) = \frac{\bar{c}_o}{c_s} \cdot rep \cdot 100 \quad [7]$$

Donde  $\bar{c}_o$  es la concentración promedio del elemento  $i$  determinada en la disolución acuosa enriquecida con un MRC.

Además, se utilizó una prueba de test *t-Student* para evaluar si la recuperación debía ser considerada como un factor de corrección asociado a la medición. En la siguiente ecuación se muestra el modelo de la prueba *t-Student* utilizado:

$$t_{\text{experimental}} = \frac{|\bar{x} - \mu_0|}{s / \sqrt{n}} \quad [8]$$

Donde  $\bar{x}$  es el valor promedio de las recuperaciones obtenidas,  $\mu_0$  es el valor teórico de recuperación (100 %),  $n$  es número de réplicas para obtener  $\bar{x}$  y  $s$  representa la desviación típica de las  $n$  replicas realizadas en la determinación (Ramsey y Ellison, 2007; Barwick y Ellison, 2000)

#### 2.2.6.5. Límite de detección ( $L_D$ ) y Límite de Cuantificación ( $L_Q$ )

El cálculo del  $L_D$  y del  $L_Q$  se realizó mediante el uso de las ecuaciones propuestas por Miller y Miller (1993), las cuales se muestran a continuación:

$$L_D = B_y + 3,3 \cdot s_{y/x} \quad [9]$$

$$L_Q = B_y + 10 \cdot s_{y/x} \quad [10]$$

#### 2.2.6.6. Estimación de la incertidumbre de medición

La incertidumbre expandida de cada medición se realizó siguiendo los lineamientos de la GUM (JCGM, 2008). Las ecuaciones que describen el cálculo general de la estimación de la incertidumbre se muestran a continuación:

$$U = k \cdot u_c(y) = k \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[ \frac{\partial f}{\partial x} \right]^2 \cdot u^2(x)} \quad [11]$$

Donde  $k$  es el factor de cobertura a un 95 % de probabilidad y  $u_c(y)$  es la incertidumbre típica combinada y  $U$  es la incertidumbre expandida (JCGM, 2008; Calderón, 2013).

El modelo matemático propuesto para las mediciones que no incorporan correcciones por recuperación fue el siguiente:

$$[c_i \text{ mg / kg}] = c_{xi} \cdot \frac{m_{\text{disolución}}}{m_{\text{cemento}}} \cdot rep \quad [12]$$

Donde  $c_{xi}$  es la concentración de analito  $c_{xi}$  es la concentración promedio del valor predicho con el modelo de regresión lineal,  $m_{\text{disolución}}$  es la masa de disolución de la muestra analizada,  $m_{\text{cemento}}$  es la masa de la muestra cemento analizada y  $rep$  es un factor de repetibilidad asociado a la medición de varias réplicas, el cual tiene un valor de 1.

Para aquellas muestras en las cuales se demostró que existe un sesgo o una recuperación significativamente diferente al 100 % se utilizó el siguiente modelo de mesurando:

$$[c_i \text{ mg / kg}] = c_{xi} \cdot \frac{m_{\text{disolución}}}{m_{\text{cemento}}} \cdot \left( \frac{1}{\bar{R}_i} \right) \cdot rep \quad [13]$$

Donde  $c_{xi}$  es la concentración promedio del valor predicho con el modelo de regresión lineal,  $m_{\text{disolución}}$  es la masa de disolución de la muestra analizada,  $m_{\text{cemento}}$  es la masa de la muestra cemento analizada,  $1/\bar{R}_i$  es el factor de corrección de recuperación y  $rep$  es un factor de repetibilidad asociado a la medición de varias réplicas, el cual tiene un valor de 1.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Efecto de la Digestión asistida por microondas

La digestión de la matriz de cemento es un aspecto arduo debido a la complejidad química que posee este tipo de matriz (Pedersen, 1994). La alta concentración de diferentes minerales hace que el proceso de digestión “total” sea difícil de obtener. Algunos métodos existentes, son ampliamente utilizados para la digestión de este tipo de matrices (EPA 3050; EPA 3051), sin embargo, sólo proveen la posibilidad de generar una extracción o digestión de los elementos solubles presentes en la muestra (Eckert et al., 1998). Caso contrario, el método utilizado en esta investigación presenta la posibilidad de realizar una digestión total de la matriz del cemento, y por consiguiente poder determinar el contenido total de cada uno de los elementos analizados en este estudio. Lo anterior, se logra gracias a la elaboración de un proceso de digestión de multi-ácidos o comúnmente denominado “multietapas”, el cual, por medio del uso de diferentes ácidos fuertes, permite un ataque agresivo de la matriz de cemento, digiriendo y solubilizando todos los componentes de este material (INTE 06-11-22, 2015).

A continuación, se discuten algunos detalles de las etapas y el proceso de digestión utilizado en este estudio. Como se mencionó anteriormente, el primer factor que debe controlar en el proceso de cuantificación de metales en la matriz de

cemento es la correcta y completa digestión del material inorgánico contenido en esta matriz. Lo anterior no es fácil de obtener, ya que el cemento contiene una elevada carga de óxidos metálicos y otra variedad de compuestos (CaO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>O entre otros) que deben ser digeridos correctamente para no generar un error analítico. Por lo tanto, en la primera etapa del proceso de digestión (ver cuadro 1) se adiciona HNO<sub>3</sub> con la finalidad de digerir y solubilizar los componentes mayoritarios, como por ejemplo el CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, capaces de reaccionar y formar nitratos solubles al reaccionar con el HNO<sub>3</sub> (Pedersen, 1994).

A pesar de lo anterior, no todo el material es digerido en esta primera etapa. La presencia de un alto contenido de silicato en la muestra (aproximadamente 22 % de silicato en forma de SiO<sub>2</sub> según Taylor, 1997), genera que el HNO<sub>3</sub> no pueda solubilizar la totalidad del componente del cemento (Eckert et al., 1998), y como consecuencia se favorece la formación de suspensiones coloidales a base de silicio, las cuales son difíciles de digerir con HNO<sub>3</sub> y HCl. Para mitigar esta interferencia, en la segunda etapa de digestión (ver cuadro 1) se adiciona una mezcla de HCl/HF (ver cuadro 1). El HF presente en esta mezcla actúa como digestor de los silicatos, su principal función es reaccionar con el silicio coloidal y producir el ácido hexafluorosilícico (Wu et al., 1996), un complejo soluble en medio ácido. Por otra parte, el HCl favorece la digestión de otros componentes en la muestra de cemento, formando cloruros solubles. La ecuación química que describe el proceso de eliminación de silicatos se muestra a continuación:



Luego de la eliminación del silicio coloidal, el sistema conserva un alto contenido de HF remanente. Este exceso de HF, puede generar inconvenientes en sistemas de nebulización e inyección a base de silicato (como por ejemplo bolas de impacto en sistemas de nebulización de FAAS o sistemas de inyección y antorcha en técnicas de ICP, así como afectaciones en la cristalería de laboratorio). Además, el sistema al tener una composición elemental tan variada, puede formar precipitados de fluoruro con los elementos Ca, Mg, Sr, Ba, U (IV), entre otros (Wu et al., 1996). Debido a lo anterior, en la tercera etapa de digestión las muestras de cemento son sometidas a una última digestión con H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, con la finalidad de eliminar el exceso remanente de HF en el sistema. Las ecuaciones químicas que describe el proceso es la siguiente:



Es importante mencionar que pese a que el procedimiento utilizado, los resultados obtenidos presentan una excelente extracción de los elementos presentes en el cemento hidráulico (ver apartado 3.3.4). La permanencia de un residuo blanco insoluble post-digestión en las muestras se presentó con una ocurrencia no mayor a dos muestras por cada corrida de digestión con 11 muestras. La explicación a este resultado es que el sistema de digestión asistido por microondas a alta presión utilizado posee un sistema de control de presión con membranas de ruptura, por lo tanto, si la presión del sistema se eleva significativamente, este tiende a generar la ruptura del sello interno de seguridad, produciendo una pérdida de la presión interna y por consiguiente disminuyendo la temperatura óptima de digestión. Lo anterior produce en muy esporádicas ocasiones, se observen muestras que contengan sólidos remanentes después de completar el programa de digestión, como se puede apreciar en la figura 1.A. Sin embargo, cuando se suscitó este tipo de evento se procedió a conservar las muestras en reposo por al menos 12 h, como lo recomienda el método 3052 de la EPA (EPA, 1996). Este tiempo de reposo permite que las muestras terminen de interactuar con el H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y de esta manera se elimine la presencia del SiO<sub>2</sub> coloidal remanente que no fue digerido totalmente por la pérdida de presión en el sistema, ver figura 1. B

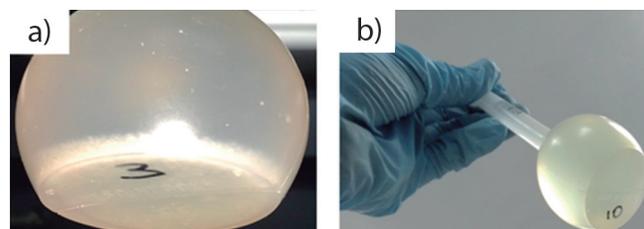


Figura 1. A) Muestra de post-digestión con presencia de sólidos remanentes, B) Muestra sin remanentes sólidos luego de la digestión multietapas.

### 3.2. Corrección de fondo y efecto matriz en la cuantificación de Pb y Cr por FAAS

La corrección de fondo es un tema de alta importancia de analizar y estudiar en los métodos espectroquímicos. La razón se debe principalmente a la existencia de moléculas no disociadas, otros elementos y/o partículas pequeñas presentes en la matriz que generan variaciones en la emisión del sistema, y por consiguiente pueden generar un error sistemático en la medición. Por otra parte, la complejidad química de la matriz puede ocasionar que haya interacción entre el analito y otros componentes, generando errores sistemáticos asociados con la medición.

En el caso específico de este estudio, debido a la complejidad de la matriz, los múltiples elementos presentes y la técnica de medición utilizada (para este caso específico FAAS) se decidió evaluar el efecto que tendría el uso de la corrección de fondo en matriz acuosa y en matriz de cemento, en las determinaciones de Pb y Cr por FAAS. Para lo anterior, se utilizó una lámpara de espectro continuo de deuterio, la cual permitió medir la emisión de los diversos componentes de la muestra (matriz) y corregir su impacto sobre la medición.

Como se puede observar en la figura 2, las determinaciones de Pb y Cr en disolución acuosa presentan una pequeña diferencia al utilizar la corrección por efecto de fondo. Además, también sugiere gráficamente que no existe diferencia al utilizar esta corrección en la medición y cuantificación de Pb y Cr en matriz acuosa. Para corroborar de manera estadística este resultado, se comparó las recuperaciones promedio entre los diferentes tratamientos (con corrección de fondo y sin corrección de fondo). Para ambos elementos (Pb y Cr) en matriz acuosa, los resultados demuestran que no existe diferencia significativa entre los promedios de las recuperaciones ( $p > 0,05$ ) (ver cuadro 5), por lo que la corrección de fondo en matriz acuosa no genera un cambio significativo en la medición para este caso en específico. La explicación al resultado anterior, es que el agua utilizada en la simulación de la matriz acuosa (ASTM tipo I) no posee gran complejidad química, y por consiguiente no genera interferencias (químicas y espectrales) significativas que puedan influir en la medición en matriz acuosa.

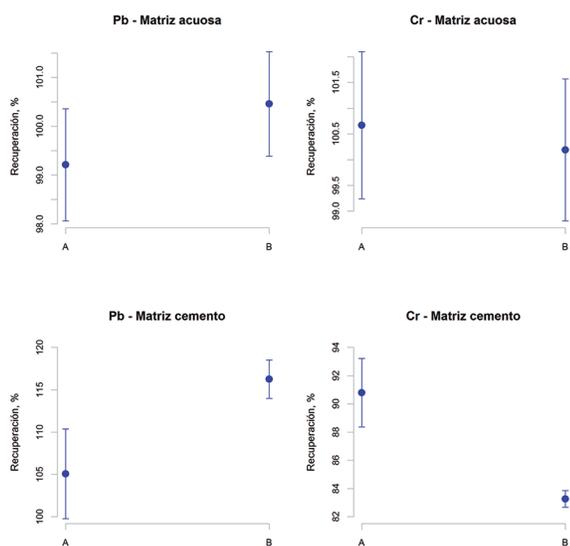


Figura 2. Efecto de la corrección de fondo en las recuperaciones obtenidas al analizar el contenido de Pb y Cr en muestras enriquecidas en matriz acuosa y matriz de cemento. A) Con corrección por efecto de fondo. B) Sin corrección por efecto de fondo. Las barras de error indican los intervalos de confianza de los valores promedio estimados para un nivel de confianza del 95 %.

Caso contrario, en la matriz de cemento, debido a su complejidad mineralógica de los cementos, existe una gran posibilidad de que existan interferencias espectrales y químicas que impactan significativamente la estimación de la concentración del Pb y Cr, como se puede observar en la figura 2. En el caso específico del Pb en matriz de cemento, se observa una diferencia significativa entre los resultados obtenidos al emplear la corrección de fondo ( $p < 0,05$ ), específicamente existe una sobreestimación de la concentración de Pb, la puede ser atribuida a interferencias espectrales que incrementan la señal de Pb y que por consiguiente generen errores positivos en la medición.

Por otra parte, la corrección de fondo en la determinación de Cr genera un cambio significativo ( $p < 0,05$ ) en la estimación de la recuperación del método (ver Figura 2 y cuadro 5). Este tipo de comportamiento en las mediciones de Cr en matriz de cemento se puede atribuir a interferencias químicas que presenta el Cr cuando las concentraciones de Fe y/o Ni en las muestras son considerablemente elevadas (Gaspar-Tebar et al., 1976). No obstante, la corrección por efecto de fondo permite incrementar significativamente la recuperación del método permitiendo llegar a porcentajes de recuperación en donde el método puede ser utilizado cuantitativamente, más detalle sobre este abordaje se discutirá en el apartado 3.3.4.

Tabla 5. Comparación de las recuperaciones obtenidas en la determinación de Pb y Cr mediante FAAS utilizando corrección de fondo (A) y sin utilizar corrección de fondo (B) en matriz acuosa y de cemento

Matriz	Elemento	Tratamiento	$\mu$	$\sigma$	p-value
Acuosa	Pb	A	99,59	0,72	0,13*
	Pb	B	100,46	0,67	
	Cr	A	100,67	0,90	0,47*
		B	100,19	0,90	
Cemento	Pb	A	106,62	1,71	0,00**
		B	116,25	1,43	
	Cr	A	90,79	1,53	0,002**
		B	83,25	0,37	

\* Valor obtenido mediante una comparación de medias con varianzas iguales, t-Student con un nivel de significación  $\alpha = 0,05$  y  $v = 6$ . \*\*Valor obtenido mediante una comparación de medias con varianzas desiguales, Prueba t-Student con un nivel de significación  $\alpha = 0,05$  y  $v = 6$ .

### 3.3. Validación de los métodos de ensayo

Tradicionalmente los métodos estandarizados establecen claramente los parámetros desempeño y variables en que el método presenta su mejor desempeño. Sin embargo, como se discutió anteriormente (ver 2.2.6), cuando los métodos son adaptados y utilizados fuera del ámbito u alcance de aplicación deben ser verificados o incluso nuevamente ser sometidos a un proceso de validación con la finalidad de establecer si existen cambios significativos en su desempeño.

Debido a lo anterior, se procedió a evaluar en cada uno de los métodos los parámetros linealidad, ámbito de trabajo, sensibilidad, precisión (repetibilidad y repetibilidad intermedia), exactitud (recuperación), límite de detección ( $L_D$ ), límite de cuantificación ( $L_Q$ ) y la incertidumbre de medición.

#### 3.3.1. Linealidad, sensibilidad y otros parámetros asociados a la regresión lineal

Como se mencionó en el apartado 2.6, se utilizó una regresión lineal, específicamente un ajuste de OLS para establecer el modelo matemático de la curva de calibración y además corroborar si la linealidad de la curva de calibración permite una determinación cuantitativa de cada uno de los elementos estudiados. Como se puede observar en el cuadro 6, se generaron tres curvas de calibración, las cuales fueron preparadas de manera independiente y medidas en los instrumentos en días diferentes para estudiar la linealidad de los métodos y su comportamiento ante diferentes días de medición.

Elemento	Repetición	Prueba de Bartlett		R	$r^2$	Pendiente	Intercepto
		$\chi^2_{\text{crítico}}$	T				
Pb (AAS)	1	9,49	1,86	0,999	0,999	0,045	-0,0006
	2		1,17	0,999	0,999	0,043	+0,0001
	3		2,57	0,999	0,999	0,045	-0,0006
Pb (GFAAS)	1	9,49	-9,40	0,999	0,999	0,0019	-0,0058
	2		-5,94	0,999	0,999	0,0018	-0,0058
	3		-4,05	0,999	0,999	0,0018	-0,0028
Cr (AAS)	1	9,49	7,68	0,999	0,999	0,108	-0,0024
	2		5,36	0,999	0,999	0,107	-0,0024
	3		3,60	0,999	0,999	0,107	-0,0014

Elemento	Repetición	Prueba de Bartlett		R	$r^2$	Pendiente	Intercepto
		$\chi^2_{\text{crítico}}$	T				
Hg (CVAAS)	1	9,49	17,73	0,999	0,999	0,098	-0,0088
	2		12,74	0,999	0,999	0,094	-0,0092
	3		10,21	0,999	0,999	0,096	-0,0136

\*Las repeticiones se realizaron en días diferentes, utilizando disoluciones de calibración nuevas en cada repetición.

El análisis gráfico de los residuales obtenidos de cada curva de calibración y la prueba de Bartlett permitieron establecer un comportamiento aleatorio y homogéneo de los residuales, confirmando la homocedasticidad de la varianza y permitiendo el uso de una regresión lineal por OLS, en la figura 3 se muestra un ejemplo de las gráficas de residuales obtenidas para cada uno de los elementos estudiados. Para el elemento Hg, los valores obtenidos del estadístico de Bartlett confirmaron la heterocedaticidad de la varianza de los residuales, además, el análisis gráfico de los residuales mostró que estos no presentaban un comportamiento aleatorio como los obtenidos en las gráficas de los elementos Pb y Cr (ver gráficos de la figura 3).

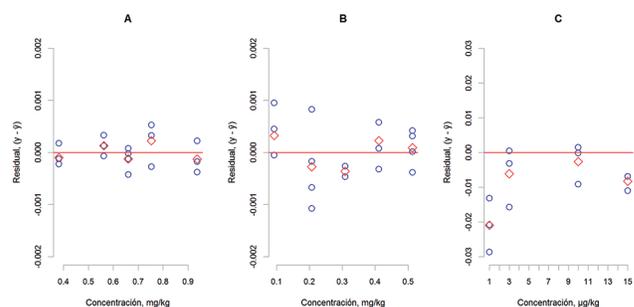


Figura 3. Ejemplo de los gráficos de residuales obtenidos en la regresión lineal por OLS. A) Residuales obtenidos para la curva de calibración de Pb, B) Residuales obtenidos para la curva de calibración de Cr. C) Residuales obtenidos para la curva de calibración de Hg. Los puntos de color azul (o) representan el residual ( $y_i - \hat{y}_i$ ) obtenido para cada una de las réplicas realizadas. Los rombos de color rojo (◊) representan el valor promedio de cada residual a una concentración de analito determinada.

Por otra parte, el coeficiente de Pearson permitió corroborar que existe una alta correlación entre las absorbancias y

concentraciones de los patrones definidos para preparar las curvas de calibración. Otro aspecto importante a destacar es que la sensibilidad de las diferentes curvas de calibración analizadas no cambia significativamente para cada elemento en específico (Pb, Cr y Hg), ver figura 4 los intervalos de confianza de cada pendiente. Corroborando que no existe dependencia en el método con la preparación de los reactivos y los diferentes tiempos en que se realizaron las mediciones.

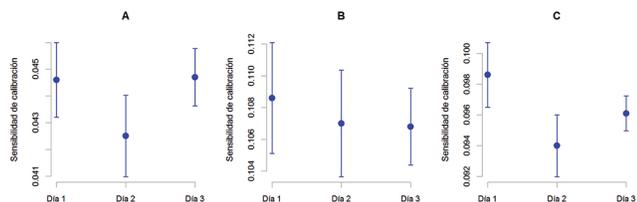


Figura 4. Valores de sensibilidad de calibración (pendientes) obtenidas en diferentes días de análisis. Se muestra las pendientes obtenidas con sus respectivos intervalos de confianza para un nivel de confianza del 95 %. A) Pb por FAAS, B) Cr por FAAS, C) Hg por CVAAS.

### 3.3.2. Límite de Detección ( $L_D$ ), Límite de cuantificación ( $L_Q$ ) y Ámbito de trabajo

En el cuadro 7 se muestra los diversos  $L_D$  y  $L_Q$  obtenidos en las diferentes curvas de calibración realizadas en diferentes periodos de medición de la validación. Para establecer los límites de detección y cuantificación de los métodos ( $L_{Dmax}$  y  $L_{Qmax}$ ), se asumió una postura conservadora y se escogió el máximo valor de obtenidos de cada curva de calibración preparada en este estudio (ver cuadro 7). Debe quedar claro que el abordaje propuesto en este estudio para el cálculo del  $L_D$  y  $L_Q$ , sigue lo dispuesto por Miller y Miller (1993), el cual se basa en las mediciones indirectas y en el modelo matemático estimado por el método de OLS (curva de calibración).

Elemento	Repetición	$L_D$	$L_Q$	$L_{Dmax}$	$L_{Qmax}$	Ámbito de trabajo obtenido	Ámbito de trabajo recomendado
Cr (AAS) <sup>a</sup>	1	0,016	0,050	0,016	0,050	0,05 a 0,50	0,2 a 10
	2	0,016	0,047				
	3	0,016	0,048				
Pb (AAS) <sup>a</sup>	1	0,020	0,061	0,021	0,064	0,06 a 1,00	1 a 20
	2	0,020	0,062				
	3	0,021	0,064				

Elemento	Repetición	$L_D$	$L_Q$	$L_{Dmax}$	$L_{Qmax}$	Ámbito de trabajo obtenido	Ámbito de trabajo recomendado
Pb (GFAAS) <sup>b</sup>	1	2,34	7,13	2,87	8,72	8,7 a 100,0	10,0a 100,0
	2	2,34	7,13				
	3	2,87	8,72				
Hg (CVAAS) <sup>b</sup>	1	0,14	0,43	0,14	0,43	0,4 a 15	0,2 a 20,0
	2	0,12	0,38				
	3	0,08	0,25				

<sup>a</sup>Valores en unidades de  $mg\ kg^{-1}$ ; <sup>b</sup>Valores en unidades de  $\mu g\ kg^{-1}$ .

Cabe destacar que los  $L_D$  y  $L_Q$  detallados en el cuadro anterior reflejan los valores obtenidos para la curva de calibración. El ámbito de trabajo del método fue establecido utilizando al  $L_{Qmax}$  como límite inferior de trabajo y al patrón de mayor concentración de la curva de calibración como límite superior de trabajo. La comparación entre los ámbitos de trabajo establecidos en este estudio y los declarados en los métodos de referencia en que se basó este estudio se muestra en el cuadro 7. Se puede observar que los métodos pueden ser utilizados para un amplio ámbito de concentraciones.

Por último, con la finalidad de brindar una orientación de cómo serían los  $L_Q$  expresados en términos de la concentración de Pb, Cr y Hg en la matriz de cemento, los autores realizaron una estimación asumiendo dos posibles diluciones de la muestra (en términos de masa final de disolución) y, asumiendo una masa de muestra de 0,50 g, suficiente para realizar de manera cuantitativa la digestión multietapas propuesta en el apartado 2.2. (ver cuadro 8).

Elemento	$m_{cemento}$ (g)	$L_Q$ disolución	Masa de dilución	
			50 g	100 g
			$L_Q$ (mg $kg^{-1}$ ) cemento	$L_Q$ (mg $kg^{-1}$ ) cemento
Pb (AAS)	0,50	0,064 <sup>a</sup>	6,40	12,80

**Tabla 8.  $L_{Qmax}$  expresados en términos de la concentración (mg/kg) mínima a detectar en la matriz de cemento para cada uno de los elementos analizados en este estudio (Pb, Cr, Hg)**

Elemento	$m_{\text{cemento}}$ (g)	$L_0$ disolución	Masa de dilución	
			50 g	100 g
			$L_0$ (mg kg <sup>-1</sup> ) cemento	$L_0$ (mgkg <sup>-1</sup> ) cemento
Pb (GFAAS)	0,50	8,72 <sup>b</sup>	0,87	1,74
Cr (AAS)	0,50	0,050 <sup>a</sup>	5,00	10,00
Hg (CVAAS)	0,50	0,43 <sup>b</sup>	0.04	0.09

<sup>a</sup> Valores en unidades de mg kg<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> Valores en unidades de ug kg<sup>-1</sup>.

### 3.3.3. Precisión: Repetibilidad ( $s_r$ ) y repetibilidad intermedia ( $s_i$ )

La precisión se determinó en la matriz acuosa y en la matriz de cemento enriquecida, con la finalidad de evaluar si la matriz genera algún efecto en la repetibilidad del método. Los resultados del cuadro 9, muestran que la repetibilidad del método para la matriz acuosa depende tanto de las variaciones que se presentan dentro de los grupos ( $s_w$ ) como de las desviaciones entre los grupos ( $s_b$ ), lo cual significa que hay un pequeño aporte de variabilidad de los resultados por la influencia de las lecturas en días distintos, sin embargo, la  $s_r$  y  $s_i$  que se obtuvieron para los elementos estudiados fueron muy inferiores a lo establecido para pruebas interlaboratoriales en matriz acuosa en donde se reporta una precisión interlaboratorial ( $S_r$ ) de 4,7 % para el Pb por FAAS, 10 % para el Cr por FAAS y 29 % al 39 % para Hg por CVAAS (APHA, 2012; EPA, 1994), por lo tanto los métodos de cuantificación de Pb, Cr y Hg verificados en este estudio poseen una buena precisión en matrices acuosas.

Los resultados de precisión en matriz de cemento muestran una leve diferencia al comparar estos con las mediciones en disolución acuosa, lo anterior se puede deber al efecto matriz que genera el cemento, tendiendo generar en algunas ocasiones una dispersión levemente mayor, tal y como se puede apreciar en el cuadro 9.

**Tabla 9. Determinación de la repetibilidad y la precisión intermedia obtenida en la validación de los métodos mediante un Análisis de Varianza de un Factor (ANOVA)**

Matriz	Técnica	Elemento	$s_w^2$	$s_b^2$	Validación	
					$s_r$ (%)	$s_i$ (%)
Acuosa	FAAS	Pb	0,49	2,30	0,70	0,97
	GFAAS	Pb	0,66	0,00	0,81	0,81
	FAAS	Cr	1,42	3,95	1,18	1,38
	CVAAS	Hg	0,64	0,01	0,11	0,12
Cemento	FAAS	Pb	3,53	0,10	2,52	2,63
	GFAAS	Pb	0,36	6,42	1,28	5,60
	FAAS	Cr	4,64	2,34	2,37	2,37
	CVAAS	Hg	1,36	0,00	1,16	1,16

$s_w$ : varianza dentro de los grupos,  $s_b$  es la varianza entre los grupos;  $s_r$  es la repetibilidad del método y  $s_i$  es la precisión intermedia del método.

### 3.3.4. Exactitud: Recuperación y sesgo

En el caso de la determinación de Cr y Pb por la técnica de FAAS, como se discutió anteriormente, ambos elementos presentan recuperaciones del 100 % para un nivel de significación del 95 % (ver cuadro 5, Apartado 3.2). Por ende, se puede considerar que el sesgo no es significativo en la matriz acuosa, por lo tanto, el método de cuantificación posee una recuperación total de los analitos Cr y Pb en disolución acuosa.

Caso contrario, para la matriz de cemento el valor de recuperación promedio de Cr y Pb no llegaron a ser de un 100 %. Los resultados de la prueba *t-Student* (ver cuadro 5, Apartado 3.2) revelan claramente el efecto matriz que se da en el método de cuantificación en cada uno de los elementos. El cual pese a ser mejorado por la corrección de fondo, sigue teniendo un efecto significativo sobre las mediciones realizadas por la técnica de FAAS. Para el elemento Cr el efecto matriz generó una subestimación y por el contrario en el elemento Pb se dio una sobreestimación de la concentración del analito. Dicho efecto matriz fue asignado a la composición química propia de la matriz, y como consecuencia de ello hubo una afectación al método de cuantificación. Sin embargo, el sesgo obtenido en ambos elementos está dentro ámbito de 80 % a 110 % de recuperación, el cual es recomendado como un criterio de aceptación para evaluar el sesgo en el ámbito de concentración en que opera el método (Stefanka. B. et al., 2009).

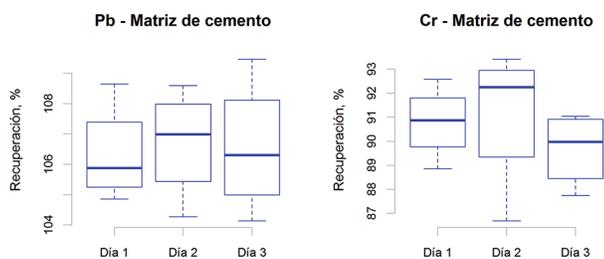


Figura 5. Estudio de recuperaciones en función del tiempo de análisis, muestras de cemento enriquecidas con Pb y Cr.

Debido a lo anterior, y a mediciones realizadas en diferentes ocasiones permitieron establecer que este tipo de error era sistemático y permanecía constante en el transcurso del tiempo (Figura 5). Se procedió a establecer como estrategia de medición realizar una corrección en los resultados para expresar de manera más real la concentración de las muestras. Para ello, se determinó un factor de corrección y su respectiva incertidumbre para ser tomada dentro del modelo de estas mediciones (Sogorb y Vilanova, 2006). Por otra parte, es importante aclarar que este tipo de correcciones son válidas en los procedimientos de medición analíticos, sin embargo, genera un aumento significativo en la incertidumbre de la medición, el cual debe ser valorado según las necesidades del laboratorio y las exigencias de clientes del servicio analítico. Varias estrategias analíticas realizadas en este estudio (diluciones gravimétricas, calidad de los MR utilizados entre otras) permitieron disminuir significativamente otras fuentes de incertidumbre y poder realizar este tipo de corrección.

Es importante destacar que las pruebas de recuperación realizadas con la técnica de medición de GFAAS en la matriz acuosa y en la matriz de cemento fueron satisfactorias, debido a que presentaron recuperaciones del 100 % para un nivel de significancia del 95 %. Por otra parte, la matriz de cemento ocasionó una mayor afectación sobre la técnica de medición de FAAS, ya que el error sistemático porcentual para esta técnica fue de +6,5 y para la técnica de GFAAS fue de apenas +0,78. Lo anterior se debe a que el modificador de matriz y la corrección de fondo con efecto Zeeman lograron una disminución significativa de las interferencias en las mediciones realizadas por GFAAS (Bettinelli et al., 1988). La mezcla de modificadores de matriz (Pd + Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) permitió estabilizar térmicamente el Pb y con ello evitar, en las etapas previas a la atomización, pérdidas por volatilización; además, favoreció a minimizar las interferencias de la matriz como lo indica Török y Žemberyová (2011). Por otra parte, la corrección de fondo con la lámpara continua de deuterio en FAAS no logró minimizar las interferencias de la matriz con la misma eficiencia que en la técnica electrotérmica (ver cuadro 10).

Tabla 10. Determinación de la recuperación y sesgo de los métodos empleados en la determinación de Pb, Cr y Hg en matriz acuosa y cemento

Matriz	Técnica	Elemento	R (%)	E (%)	Factor corrección
Acuosa	FAAS	Pb	99,7	- 0,3	N.A
	GFAAS	Pb	100,22	+ 0,22	N.A
	FAAS	Cr	100,6	+ 0,6	N.A
	CVAAS	Hg	99,78	- 0,22	N.A
Cemento	FAAS	Pb	106,5	+ 6,5	0,935
	GFAAS	Pb	100,78	+ 0,78	N.A
	FAAS	Cr	90,5	- 9,5	1,095
	CVAAS	Hg	100,04	+ 0,04	N.A

### 3.3.5. Incertidumbre de medición

La estimación de la incertidumbre se llevó a cabo siguiendo los lineamientos de la GUM. Para determinar la incertidumbre asociada al método de cuantificación se determinó la incertidumbre a las disoluciones acuosas enriquecidas, la matriz cementicia enriquecida y el factor de corrección (JCGM 100 : 2008, 2008). Para estimar la incertidumbre de medición de cada uno de los métodos evaluados se llevó a cabo una evaluación de las fuentes de incertidumbre tipo “Bottom up” en donde inicialmente se especificó un modelo de mesurando, se identificaron las fuentes de incertidumbre, posteriormente se cuantificaron las componentes de la incertidumbre para finalmente calcular la incertidumbre combinada y expandida de cada una de las mediciones (Ramsey y Ellison et al., 2007; Calderon, 2013).

Como se puede observar en el cuadro 11, se muestra un ejemplo de las incertidumbres de medición (incertidumbre expandida) obtenidas para cada uno de los elementos (Cr, Pb y Hg) estudiados, tanto en la matriz acuosa, como en la matriz de cemento. Las incertidumbres en matriz acuosa, independientemente de la técnica de medición, fueron inferiores a las incertidumbres en la matriz de cemento, debido a que las interferencias presentes en el cemento generaron una mayor variabilidad en las réplicas y por consiguiente el aporte de incertidumbre Tipo A influyó en el aumento de las incertidumbres estimadas (Thompson et al., 2002). La incertidumbre para la matriz de cemento por la técnica CVAAS fue la que presentó mayor incertidumbre debido a que repetibilidad representó un 93 % de la incertidumbre de la medición. Sin embargo, los valores porcentuales de  $s_r$  y  $s_i$

que se muestran en el cuadro 8 son muy inferiores a los que se reportan en otros estudios (Lengyel et al., 1996), lo cual permite inferir que la variabilidad e incertidumbre obtenida es adecuada para ámbito de trabajo seleccionada y el tipo de matriz analizada.

**Tabla 11. Incertidumbres expandidas obtenidas en la determinación de los elementos Pb, Cr y Hg por las técnicas de FAAS, GFAAS y CVAAS en matriz acuosa y matriz de cemento**

Matriz	Técnica	Elemento	U (k = 2) (%)
Acuosa	FAAS	Pb	1,79
	GFAAS	Pb	3,79
	FAAS	Cr	2,13
	CVAAS	Hg	5,38
Cemento	FAAS	Pb	1,99
	GFAAS	Pb	3,95
	FAAS	Cr	2,28
	CVAAS	Hg	13,27

#### 4. CONCLUSIONES

La optimización del proceso de digestión y la escogencia de un correcto método de digestión del cemento tiene una gran importancia en la determinación del contenido de los elementos traza en el cemento, ya que una extracción o una digestión parcial de la totalidad de los elementos y su contenido en la matriz de cemento, podría generar un inconveniente analítico de alta importancia, acarreando una mala interpretación de los resultados y por consiguiente, afectando directamente la calidad de los resultados emitidos en si los sistemas de aseguramiento de la calidad del producto y aún más grave, generando una errónea medición y caracterización del cemento comercializado.

Las correcciones por efecto de fondo resultaron impactar significativamente los resultados generando mejores porcentajes de recuperación de los métodos. Además, se logró demostrar que este efecto genera un mayor impacto en la matriz de cemento, el cual debe tomarse en cuenta como parte de la medición con la finalidad de realizar determinaciones cuantitativas. Esto deja de manifiesto la importancia de evaluar este tipo de factores cuando los métodos se utilizan en otros alcances o ámbitos de aplicación.

La corrección de fondo por efecto de Zeeman y los modificadores químicos utilizados para el análisis de elementos

traza en la matriz de cemento son de gran importancia para reducir significativamente el efecto matriz sobre la técnica de análisis de GFAAS. En este estudio se demuestra que la mezcla de modificadores Pd + Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fue adecuada para el análisis de Pb en cemento. Además, se demuestra en los resultados de Pb y Hg determinados por las técnicas de GFAAS y CVAAS como la selectividad de la técnica favorece la obtención de resultados con menor efecto matriz y por consiguiente más veraces.

Por otra parte, es importante recalcar que en la actualidad no existen métodos estandarizados para la determinación de Pb, Cr y Hg, en matriz de cemento. Debido a lo anterior, el presente estudio es de suma importancia, ya que permite establecer la aplicabilidad de los métodos estudiados siempre y cuando se contemplen los efectos anteriormente supracitados con la finalidad de realizar una determinación cuantitativa y veraz del contenido de Pb, Cr y Hg, en la matriz de cemento.

Por último, la caracterización y cuantificación química de los elementos traza por medio de métodos validados permitirá establecer una correcta evaluación del contenido de elementos tóxicos en este tipo de materiales. Además, este tipo de estudios proveerá evidencias objetivas y una base científica concreta para realizar futuros estudios que evalúen la lixiviación y estabilización de elementos en matriz de cemento, así como la elaboración de estudios toxicológicos y eco-toxicológicos de matrices de cemento y de concreto.

#### 5. CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES

Bryan Calderón Jiménez, Jimmy Venegas Padilla y José Pablo Sibaja Brenes contribuyeron de igual manera a la elaboración de esta publicación. Jimmy Venegas Padilla fue el investigador principal en la elaboración de la etapa experimental de esta investigación. Jorge Salazar Delgado y Ing. Ellen Rodríguez Castro contribuyeron en el financiamiento del proyecto y con la colaboraron en la ejecución de ciertas etapas de este proyecto.

#### 6. DECLARACIÓN DE CONFLICTO DE INTERESES

Ciertos nombres comerciales y productos de compañías son mencionados en el texto o identifica una ilustración con la finalidad de especificar adecuadamente los procedimientos experimentales y equipo utilizado. En ninguno de los casos estas identificaciones implican una recomendación o aprobación del Laboratorio Costarricense de Metrología ni tampoco implican que los productos sean mejores que otros disponibles para el propósito. Los autores declaran no tener ningún interés financiero en competencia.

## 7. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al LanammeUCR por apoyar de manera técnica e instrumental con la elaboración de este proyecto. Principalmente se desea brindar un agradecimiento al Dr. Guillermo González Beltrán por su apoyo en la realización de este proyecto de investigación. Finalmente se desea agradecer al Ministerio de Industria y Comercio (MEIC) por su apoyo y financiamiento en la ejecución de este proyecto.

## 8. REFERENCIAS

- APHA, AWWA, WEF.; (2012), 1998, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22th edition.
- APHA. (1976). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 14ed. APHA American Public Health Association.
- American Society for Testing and Materiales. (2015). ASTM C114-15, *Standar Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*. West Conshohocken. PA: ASTM International. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1520/C0114-15>
- American Society for Testing and Materiales. (2015). ASTM STP985, *Rapid Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement*. PA: ASTM International. Disponible en: [www.astm.org](http://www.astm.org).
- American Society for Testing and Materiales. (2015). ASTM D1193-99e1. *Standard Specification for Reagent Water*, PA: ASTM International.
- Barwick, V. J., Ellison, S. L.R. (2000). *VAM Project 3.2.1 Development and Harmonisation of Measurement Uncertainty Principles: Part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data*. Version 5.1, VAM; pp 21-22.
- Bettinelli, M., Baroni, U., & Pastorelli, N. (1988). *Determination of arsenic, cadmium, lead, antimony, selenium and thallium in coal fly ash using the stabilised temperature platform furnace and Zeeman-effect background correction*. *Journal of Analytical Atomic spectrometry*, 3(7), 1005-1011.
- Bhatti, J. I. (1995). *Role of minor elements in cement manufacture and use*. Research and Development Bulletin RD109T. Skokie, Illinois, U.S.A: Portland Cement Association.
- BS EN 196-7:2007, *Methods of testing cement. Methods of taking and preparing samples of cement*. London, U.K: British Standards Institution.
- BS EN 192-2:2013, *Methods of testing cement. Method of testing cement. Chemical analysis of cement*. London, U.K: British Standards Institution.
- BS EN 196-21:1992, *Methods of testing cement. Determination of the chloride, carbon dioxide and alkali content of cement*. London, U.K: British Standards Institution.
- Burns, D. T., Danzer, K., & Townshend, A. (2002). *Use of the term "recovery" and "apparent recovery" in analytical procedures* (IUPAC Recommendations 2002). *Pure and applied chemistry*, 74(11), 2201-2205.
- Calderón, B. (2013). *Estimación de la incertidumbre en mediciones químicas: un ejemplo práctico y simple*. *Journal of Tropical Engineering*, 23(1).
- Ellison, S.; Barwick, V.; Duguid, T. (2009). *Practical Statistics for the Analytical Scientist: A Bench Guide*. 2nd edition. pp 34-35, 60-61, 97-98, 100-101, 146, 148-149, 153-156. England: Editorial The Royal Society of Chemistry.
- Environmental Protection Agency of United States of America (2007). *Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils*. Revision 1.
- Environmental Protection Agency of United States of America (1996). *Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. Revision 0.
- Environmental Protection Agency of United States of America (1994). *Method 245.1: Determination of Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CVAA)*. Selected Analytical Methods for Environmental Remediation and Recovery (SAM).
- Gaspar-Tebar, D., Triviño-Vázquez, F., Álvarez-Puente, V. (s.f) *Determinación del contenido de compuestos de cromo en el cemento portland por espectrofotometría de absorción atómica*. Segunda parte. *Materiales de Construcción*, 26, (164), 617-144.
- Gebhardt, Ronald F., ed. (1998). *Rapid methods for chemical analysis of hydraulic cement*. Vol. 985. ASTM International, 1988.
- Instituto de Normas Técnicas de Costa Rica. INTE/ISO 15586:2015 (2015.) *INTE/CTN 042/SC 02. Metrología Química: Determinación de elementos traza por espectrometría de absorción atómica con horno de grafito*. San José, Costa Rica: INTECO. Disponible en: <http://inteco.or.cr/esp/centro-documentacion/catalogo-de-normas/normas-nacionales-integdfghdfsa>
- Instituto de Normas Técnicas de Costa Rica (2015). INTE 06-11-15:2015. *Construcción Cemento Hidráulico Especificaciones y Requisitos. CTN 06/ SC 10*. INTECO: Normas nacionales INTE. San José, Costa Rica: INTECO. Disponible en: <http://inteco.or.cr/esp/centro-documentacion/catalogo-de-normas/normas-nacionales-integdfghdfsa>

- ☞ Instituto de Normas Técnicas de Costa Rica (2015). INTE 06-11-22:2015 *Digestión Asistida por Microondas para el Análisis de Elementos Traza en Cementos. CTN 06/ SC 10*. INTECO: Normas nacionales INTE. San José, Costa Rica: INTECO. Disponible en: <http://inteco.or.cr/esp/centro-documentacion/catalogo-de-normas/normas-nacionales-integdfghdafa>
- ☞ Organización Internacional de Normalización (ISO). (2005). IEC 17025: 2005. *General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories*, 1-35.
- ☞ Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). (2008) 100:2008, *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)*, 1st edition; pp 2, 5, 8, 12, 14.
- ☞ Lengyel, J., DeVito, M., Bilonick, R (1996). *Interlaboratory and intralaboratory variability in the analysis of mercury in coal*. Journal of the Air & Waste Management Association, 46(4), 317-326.
- ☞ McIntosh, S.; Welz, B. (1999). *Environmental standard operating procedure: The application of FLOW INJECTION TECHNOLOGY to automating cold vapor MERCURY analyses (ENVA-100)*. USA: Editorial PerkinElmer.
- ☞ Miller JC, Miller JN. (1993). *Statistics for analytical chemistry*. Ellis Horwood PTR Prentice Hall Analytical Chemistry Series. New York: Ellis Horwood.
- ☞ Miller, F. M. (1976). *Minor elements in cement clinker*. In Paper No. 16, PCA Cement Chemist's Seminar.
- ☞ Murat, M., & Sorrentino, F. (1996). *Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw meal on the composition and the properties of the clinker and the cement*. Cement and concrete research, 26(3), 377-385.
- ☞ Pedersen, A. (1994). *Microwave digestion technique for trace element analysis of industrial furnace feedstreams*. World cement, 25(4), 80-4.
- ☞ PerkinElmer. (1994) *Atomic Spectroscopy Flow Injection Mercury/Hydride Analyses: Recommended Analytical Conditions and General Information*. pp 2-3 - 2-6, 2-12 – 2-13. 3 th edition. Germany: Editorial PerkinElmer
- ☞ PerkinElmer (1999). *Atomic Spectroscopy The FIAS-Furnace: User's Guide Technique*. pp 5-14. 2nd edition, Singapore: Editorial PerkinElmer.
- ☞ Ramsey, M. H., & Ellison, S. L. (2007). *Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*.
- ☞ Sogorb, S. M.; Vilanova, E. (2006). *Técnicas analíticas de contaminantes químicos: aplicaciones toxicológicas, medio-ambientales y alimentarias*. pp 97, 98, 99, 101, 103, 104, 106, 108, 110, 111. España: Editorial Díaz de Santos.
- ☞ Stefanka, B., Barabara, R., Catherine, S. (2009). *Guidelines for performance criteria and validation procedures of analytical methods used in controls of food contact materials*. pp 10-11, 13, 19, 42, 43, 47, 48. 1st edition. Italy: Editorial European Communities.
- ☞ Taylor, J. K. (1983). *Validation of analytical methods*. *Analytical Chemistry*. 55(6), 600A-608A.
- ☞ Thompson, M., Ellison, S., Wood, R. (2002). *Harmonized Guidelines for Single-Laboratory Validation of Methods of Analysis*. IUPAC Technical Report. Journal Pure Applied Chemistry, Vol 74, No 5, 2002, pp 835 – 855.
- ☞ Török, P., & Žemberyová, M. (2011). *A study of the direct determination of Cd, Cr, Cu, Pb and Zn in certified reference materials of soils by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 66(1), 93-97.
- ☞ United States Environmental Protection Agency (USEPA). (1995). *Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*. Test Methods for Evaluating Solid Waste.
- ☞ Venegas, J., Calderón, B., Sibaja, J., Salazar, J., Rodríguez, E. (2017). *Contenido de metales pesados, componentes mayoritarios y componentes minoritarios en los cementos hidráulicos de uso general comercializados en Costa Rica*. Journal of Tropical Engineering, (27), pp.83-103.