



Encuentro Internacional de
Educación en Ingeniería ACOFI

**GESTIÓN, CALIDAD Y DESARROLLO
EN LAS FACULTADES DE INGENIERÍA**

**CARTAGENA, COLOMBIA
18 al 21 de septiembre de 2018**



DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE CALIBRACIÓN PARA CUANTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA DE COBRE, ZINC, PLOMO, CROMO, NÍQUEL, Y MANGANESO PARTIENDO DE SOLUCIONES PATRÓN MULTICOMPONENTE

**Juan David Varón, Paula Mariana Vargas, Javier Ricardo Velandia, Miguel
Ángel González, Isabel Cristina Castellanos**

**Universidad EAN
Bogotá, Colombia**

Resumen

Se ha desarrollado un método de calibración para la detección por espectrofotometría de absorción atómica de llama (FAAS) de seis metales pesados (cobre, cromo, níquel, zinc, manganeso y plomo) en diferentes matrices. El método fue validado en términos de linealidad, precisión y exactitud. cloruro de lantano y cloruro de potasio como modificador de la matriz.

La interferencia para la evaluación de otros metales también se llevó a cabo utilizando una calibración de solución multimetal. El procedimiento desarrollado resultó en curvas de calibración comparables con errores relativos respecto a las soluciones unimetal de -5% y 4,5% para cobre, zinc, manganeso y cromo, pero curvas de calibración con interferencia de 37% para plomo y níquel. La interferencia cuantificada es debida a la presencia de Zn, Fe(III), Cu, Co, Mn(II) y Cr(III) como lo ha reportado (L. L. Sundberg, 1973) en la solución multimetal que disminuyen la absorción; su ajuste se realizó mediante la modulación de la concentración de cloruro de lantano en la solución. Para el caso de las interferencias, el níquel; estas son influenciadas por la altura del quemador que determina la zona de mayor presencia de átomos en estado fundamental, su cuidadoso ajuste minimiza la interferencia. En general, los límites de detección (LOD) oscilaron entre 0.005 y 0.25 ppm.

Palabras clave: Absorción atómica, metales pesados, contaminación ambiental, metodología de calibración

Abstract

An calibration method to flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) detection has been developed for the determination of six heavy metal (copper, chromium, nickel, zinc, manganese, and lead) in diferent matrixes. The method was validated in terms of linearity, precision and accuracy. lanthanum chloride and potassium chloride was used as matrix modifier.

The interference for other metals evaluation was also carried out using a multimetal solution calibration. The developed procedure gave Comparable calibration curves with relative errores of -5% and 4,5% for copper, zinc, manganese, and chromium but calibration curve with interference for lead and nickel. The quantized interference is for the presence of de Zn, Fe(III), Cu, Co, Mn(II) y Cr(III) (L. L. Sundberg, 1973) in the multimetal solution that they decrease absortion in an unspecific way, its adjustment is made by modulating the concentration of lanthanum chloride in the solution. For the case of interferences nickel are greatly influenced by burner height, and careful adjustment of this parameter could effectively eliminate.

In general the limits of detection (LODs) ranged between 0.005 and 0.25 ppm.

Keywords: *atomic absorption; heavy metal; environmental contamination*

1. Introducción

La espectrometría de absorción atómica es una técnica analítica, altamente eficiente y precisa para determinar elementos traza en el orden de ppm y ppb. Alrededor de 70 elementos pueden ser determinados a diferentes concentraciones del analito dentro de diversas matrices. Lo que la hace una técnica de uso masivo debido a la alta toxicidad de los metales en fuentes de aguas contaminadas como lo describe. (Thillaiarasu, Murugan, & Inba, 2014) y como se ha publicado en Larioja. (s.f.). Salud y metales pesados. Consultado el 5 de abril de 2018 y Cuerpomente. (s.f.). Plomo, mercurio, aluminio... ¿cómo te contaminas con estos metales pesados? Consultado el 11 de mayo de 2018

El principio básico de la técnica, es lograr medir la diferencia entre la luz incidente sobre el analito y la luz que pasa a través de este y logra llegar al detector a una longitud de onda específica para cada metal logrando así, determinar la concentración del elemento presente en la muestra con bajas interferencias debido a al rango tan estrecho de longitudes de onda de análisis. (Skoog, D. 1985)

Durante el proceso de medición, el equipo realiza diferentes actividades en milésimas de segundo internamente, las cuales, fueron clasificadas en cuatro (4) fases presentadas a continuación. (Isaac & Kerber, 1971).

Primero: Nebulización de la muestra a analizar, para ello la muestra ingresa a través de un capilar de teflón gracias al, el efecto Venturi, posteriormente se dirige a la cámara de mezclado en el nebulizador se mezcla con el aire combustible que alimenta la llama, después de que este

gas sale, se establece una disminución de la presión en el capilar que da como resultado la absorción del líquido, por lo que se forma el aerosol, y sucede Obtención de un aerosol mediante el nebulizador. **Segundo:** En la llama suceden tres procesos para la liberación de los átomos en estado fundamental, en los que el disolvente se evapora gracias al calor de la llama, esta posteriormente romperá los enlaces químicos para generar átomos libres en estado fundamental y estado gaseoso, que absorberán la luz proveniente de la fuente. **Tercero:** La luz proveniente de la lámpara de cátodo hueco pasa a través de la muestra y posteriormente, por el monocromador, la línea de resonancia del elemento seleccionada para el análisis se separa de la otra parte del espectro y de este modo llega al detector. **Cuarto:** En el detector se cuantifica la luz que no fue absorbida por los átomos en la llama por efecto fotoeléctrico y por amplificación de la señal con un arreglo de dinodos, el filtro interno del ruido en el detector es realizado con un amplificador de bloqueo. Finalmente, la relación entre la disminución de la intensidad de luz emitida por la fuente en la longitud de onda de análisis es proporcional a la concentración de átomos libres como lo describe la ley de Lambert Beer.

Todo proceso de cuantificación debe ir acompañado de la calibración instrumental sobre la matriz del analito de interés junto con la normatividad vigente, para detectar, cuantificar e implementar las medidas químicas e instrumentales requeridas para la cuantificación y reducción de los intervalos de confianza en las determinaciones a realizar.

En el momento de realizar la medición de la concentración de analito en la muestra es importante tener en cuenta que se pueden presentar interferencias significativas por dos fenómenos inherentes a la técnica: *Primero:* La dispersión de las ondas de luz emitidas desde la lámpara (ondas que desvían su curso y no llegan al detector ni son absorbidas por la muestra) y *Segundo:* La absorción de luz por metales diferentes al analito, por ende, debe realizarse la medición de dicha absorbancia para lograr determinar la corrección de fondo y de esta manera disminuir la brecha entre la concentración real y el ruido generado durante la medición, paraqué de esta manera, se logre reportar la concentración real de la absorbancia del analito (Alonso J.F., 1973). Una vez valoradas las interferencias es posible; bien sea involucrar en los cálculos el error determinado según la ecuación (1) donde la absorbancia del analito ($A_{analito}$) será la absorbancia medida (A_{medida}) menos la absorbancia de background (A_{bg}) o buscar metodologías ópticas o químicas para o subsanar la interferencia identificada. *Wikipedia.* (22 de febrero de 2018).

$$A_{analito} = A_{medida} - A_{bg} \quad (1)$$

Nuestro trabajo valora interferencias en: *Primero:* la correcta formación de átomos en estado fundamental en la llama, *segundo,* absorción inespecífica por parte los metales diferentes al de interés; generadas cuando la absorción de otros elementos (moléculas o átomos) caen dentro de la línea espectral de absorción del elemento de interés, *tercero,* energía emitida por fuentes contaminantes con longitudes de onda inespecíficas cercanas a la longitud de onda de cuantificación que caen dentro de la rendija del instrumento, emitiendo diferentes longitudes de onda que pueden llegar al detector y *cuarto,* las interferencias de ionización causadas por la temperatura de la llama, de modo que a temperaturas demasiado altas se alcanza el potencial de ionización eliminado un electrón del átomo neutro, o en los casos de temperaturas bajas (interferencia química causada por la llama), lo que resulta en moléculas y no átomos cuantificables

DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE CALIBRACIÓN PARA CUANTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA DE COBRE, ZINC, PLOMO, CROMO, NÍQUEL, Y MANGANESO PARTIENDO DE SOLUCIONES PATRÓN MULTICOMPONENTE

cuando el átomo se oxida inmediatamente y no se logra la atomización total.

Metal	λ	Tipo de llama	Flujo gas Combustible (L/min)	Flujo Gas soporte (L/min)	Corriente lámpara (mA)	Altura del quemador (mm)
Cr	324,8nm	Air-C ₂ H ₂	2.8	15.0	10.0	9.0
Pb	213,9nm	Air-C ₂ H ₂	2.0	15.0	10.0	7.0
Zn	357,9nm	Air-C ₂ H ₂	2.0	15.0	8.0	7.0
Cu	283,3nm	Air-C ₂ H ₂	2.8	15.0	10.0	7.0
Mn	352,4nm	Air-C ₂ H ₂	2.0	15.0	10.0	7.0
Ni	279.5nm	Air-C ₂ H ₂	1.6	15.0	12.0	7.0

Tabla 1. Condiciones instrumentales de análisis

Fuente: Elaboración propia

2. Materiales y Métodos

La construcción de las curvas de calibración se realizó con un total de 10 soluciones estándar a diferentes concentraciones conocidas partiendo de una solución Stock de 1000ppm marca PanReac grado analítico. Las soluciones multimetal fueron enriquecidas con los siguientes modificadores de matriz: Cloruro de lantano marca MERK para una concentración final de 200ppm y Cloruro de Potasio marca MERK para una concentración final de 200ppm.

La cuantificación fue realizada en un espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA 7000 con las condiciones instrumentales que se presentan en la tabla 1. Los métodos de análisis realizados fueron tomados del (Environmental Protection Agency (EPA), 2007), norma técnica Colombiana NTC 4717, Standard Method 20 th, y los procedimientos propuestos por (Isaac & Kerber, 1971).

3. Resultados y Análisis

En la tabla 2, los resultados de calibración para cada metal a partir de soluciones multimetal y soluciones unimetal.

Los límites de detección (LOD) fueron calculados de acuerdo a la formula $Z_b + 3u_b$ (Macdougall, 1980), donde Z_b es el promedio de la medición de 10 lectura blanco y u_b es la desviación estándar de las lecturas de los blancos, y el límite de cuantificación (LOQ) se calculó como $Z_b + 6u_b$.

DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE CALIBRACIÓN PARA CUANTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA DE COBRE, ZINC, PLOMO, CROMO, NÍQUEL, Y MANGANESO PARTIENDO DE SOLUCIONES PATRÓN MULTICOMPONENTE

Tabla 2. Resultados de calibración para soluciones unimetal y para soluciones multimetal. * (LOD) Limit Of Detection (ppm), ** (LOQ) Limit Of Quantification (ppm).

Metal	Rango de calibración (ppm)	Ecuación de la recta	R ²	LOD* (ppm)	LOQ** (ppm)
Cu	0,60-10,0	$y = 7,76 \cdot 10^{-2} \pm 3,12 \cdot 10^{-3} x + 2,23 \cdot 10^{-2} \pm 1,6 \cdot 10^{-2}$	0,998	0,005	0,010
Zn	0,15-2,00	$y = 3,42 \cdot 10^{-1} \pm 2,33 \cdot 10^{-2} x + 1,40 \cdot 10^{-2} \pm 2,61 \cdot 10^{-2}$	0,995	0,005	0,010
Cr	0,30-5,00	$y = 3,93 \cdot 10^{-2} \pm 2,0 \cdot 10^{-3} x + 9,30 \cdot 10^{-3} \pm 5,2 \cdot 10^{-3}$	0,997	0,25	0,34
Pb	0,80-9,50	$y = 1,81 \cdot 10^{-2} \pm 6,1 \cdot 10^{-4} x - 1,28 \cdot 10^{-3} \pm 3,6 \cdot 10^{-3}$	0,999	0,37	0,45
Ni	0,30-10,0	$y = 2,44 \cdot 10^{-2} \pm 8,87 \cdot 10^{-4} x + 3,23 \cdot 10^{-3} \pm 4,66 \cdot 10^{-3}$	0,999	0,04	0,08
Mn	0,30-10,0	$y = 1,11 \cdot 10^{-1} \pm 8,34 \cdot 10^{-3} x + 1,35 \cdot 10^{-2} \pm 4,0 \cdot 10^{-2}$	0,997	0,18	0,10
Metal	Rango de calibración	Ecuación de la recta	R ²	LOD*	LOQ**
Cu	0,60-10,0	$y = 8,17 \cdot 10^{-2} \pm 2,4 \cdot 10^{-3} x + 1,88 \cdot 10^{-2} \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$	0,999	0,01	0,03
Zn	0,15-2,00	$y = 3,42 \cdot 10^{-1} \pm 1,4 \cdot 10^{-2} x + 1,78 \cdot 10^{-2} \pm 1,2 \cdot 10^{-2}$	0,999	0,00	0,01
Cr	0,30-5,00	$y = 3,76 \cdot 10^{-2} \pm 2,0 \cdot 10^{-3} x + 9,34 \cdot 10^{-3} \pm 6,1 \cdot 10^{-3}$	0,997	0,02	0,03
Pb	0,80-9,50	$y = 1,11 \cdot 10^{-2} \pm 4,4,1 \cdot 10^{-4} x + 1,84 \cdot 10^{-3} \pm 1,9 \cdot 10^{-3}$	0,998	0,05	0,11
Ni	0,30-10,0	$y = 1,51 \cdot 10^{-2} \pm 1,3 \cdot 10^{-3} x - 1,82 \cdot 10^{-3} \pm 7,1 \cdot 10^{-3}$	0,991	0,18	0,36
Mn	0,30-10,0	$y = 1,06 \cdot 10^{-1} \pm 1,97 \cdot 10^{-2} x + 1,05 \cdot 10^{-2} \pm 1,97 \cdot 10^{-2}$	0,998	0,02	0,04

Fuentes: Elaboración propia

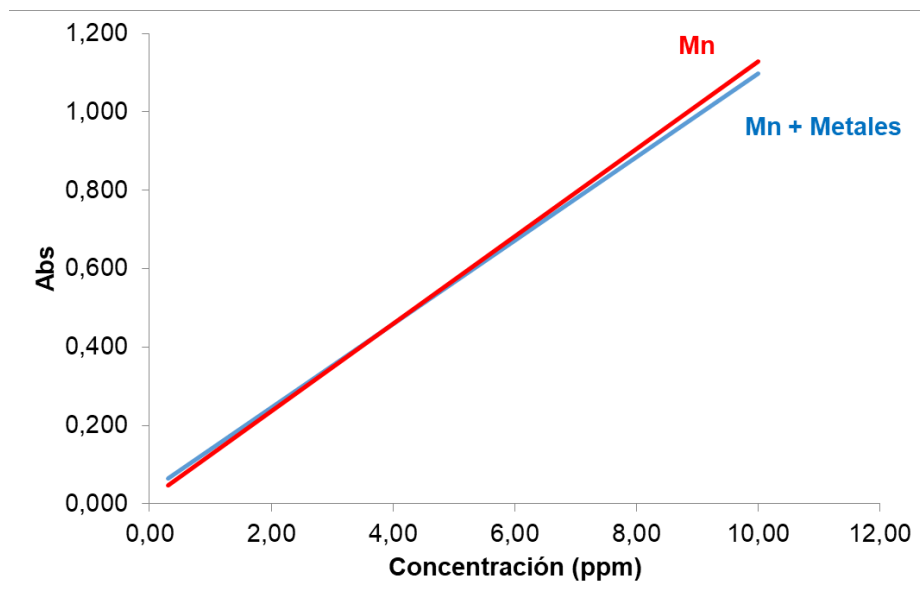
De los metales analizados el zinc(Zn), el cobre(Cu), el manganeso(Mn) y el cromo(Cr) son metales que en la cuantificación por absorción atómica no registraron variación significativa por la presencia de otros metales en la solución de calibración bajo las condiciones de análisis realizadas, mostrando curvas de calibrado en solución unimetal y solución multimetal comparables con % de variación de la pendiente (inferiores a 5,5%) calculados de manera similar al efecto matriz propuesto por (Matuszewski B.K. *et al*, 2003) como lo muestra la tabla 3 y la imagen 1.

Tabla 3. Porcentajes de variación en la pendiente de calibrado en metales con bajo efecto por presencia de otros metales en solución.

Metal	Pendiente calibrado Unimetal	Pendiente Calibrado Multimetal	% Variación
Zn	$3,42 \cdot 10^{-1}$	$3,42 \cdot 10^{-1}$	0,0
Cu	$7,76 \cdot 10^{-2}$	$8,18 \cdot 10^{-2}$	-5,4
Mn	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$1,06 \cdot 10^{-1}$	4,5
Cr	$3,93 \cdot 10^{-2}$	$3,76 \cdot 10^{-2}$	4,52

DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE CALIBRACIÓN PARA CUANTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA DE COBRE, ZINC, PLOMO, CROMO, NÍQUEL, Y MANGANESO PARTIENDO DE SOLUCIONES PATRÓN MULTICOMPONENTE

Imagen 1. Curvas de calibrado para manganeso. En Rojo curva de calibrado construida desde una solución Unimetal, en Azul curva construida desde solución multimetal (Fe, Cu, Zn, Pb, Cr y Ni)



Otros metales como Níquel y Plomo presentan un efecto sobre la pendiente de calibrado negativo y positivo respectivamente como lo muestra la tabla 4.

Tabla 4. Porcentajes de variación en la pendiente de calibrado en metales con considerable efecto por presencia de otros metales en solución.

Metal	Pendiente calibrado Unimetal	Pendiente Calibrado Multimetal	% Variación
Pb	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	37,5
Ni	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	38,1

El efecto observado sobre el níquel registra una disminución de la absorbancia registrada en presencia de otros metales como se observa en la imagen 2. El efecto cuantificado sobre la pendiente para plomo y níquel es numéricamente similar por simple mente por que la concentración de los metales interferentes así como la naturaleza de la interferencia son similares. En términos generales la presencia de compuestos de La(III); compuestos fácilmente ionizables, ayudan a suprimir la ionización de otros metales con bajos potenciales de ionización como el níquel y el plomo, dando como resultado una reducción de la población de átomos en el estado fundamental disminuyendo así la absorción de luz desde la fuente. La concentración de lantano para obtener el efecto protector de ionización deberá ser por lo menos 100 veces más la concentración del analito, en razón a que tanto el níquel como el plomo son los metales con el rango más amplio de calibración es requerida la evaluación del efecto a concentraciones de 1000ppm de La(III).

El Zn, Fe(III), Cu, Co, Mn(II) y Cr(III) se ha reportado (L. L. Sundberg, 1973) interfieren en las cuantificaciones de Ni por absorción atómica tanto en llama oxidante como en llama reductora. La

DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE CALIBRACIÓN PARA CUANTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA DE COBRE, ZINC, PLOMO, CROMO, NÍQUEL, Y MANGANESO PARTIENDO DE SOLUCIONES PATRÓN MULTICOMPONENTE

interferencia de estos 5 elementos es de naturaleza similar, y puede ser minimizada ubicando en la zona en la llama la mayor prevalencia para la especie en estado elemental. De esta manera también es posible minimizar el efecto de disminución de la absorbancia evaluando diferentes alturas del quemador de tal manera que la mayor absorbancia (la más cercana a la determinada en la solución unimetal) será aquella cuya ruta de luz incida sobre la zona de la llama que contiene la mayor población de átomos libres en estado fundamental.

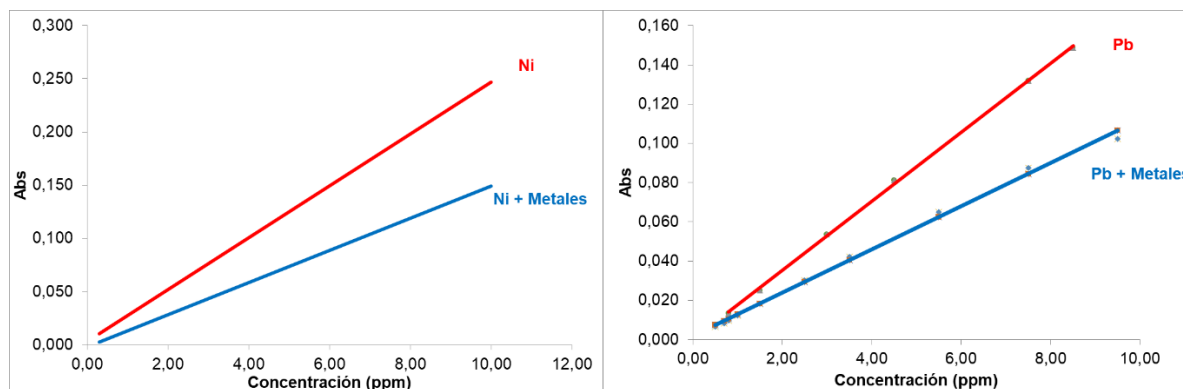


Imagen 2. Curvas de Calibrado para Pb y Ni. Metales que presentan interferencia química con hierro en la cuantificación.

La calibración intralaboratorio realizada generó parámetros estadísticos para la cuantificación de 6 metales, de los cuales el plomo y el níquel serán optimizados a través de un aumento en la concentración de modificador de matriz y la altura del quemador para su uso sobre muestras medio ambientales.

4. Referencias

- Almagro Fernández, B. (2008). Desarrollo de nebulizadores neumáticos basados en las tecnologías flow focusing y flow blurring para su uso en técnicas analíticas basadas en plasma de acoplamiento inductivo. (Tesis doctoral). Universidad de Alicante, España.
- Alonso J.F. (1978) Interferencias de origen químico en espectrofotometría de absorción atómica. Universidad de Santiago de Compostela, España.
- ACS, Anal. Chem. 52 (1980) 2242-2249.
- Cuerpomente. (s.f.). Plomo, mercurio, aluminio... ¿cómo te contaminas con estos metales pesados? Consultado el 11 de mayo de 2018 en http://www.cuerpomente.com/salud-natural/metales-pesados-toxicos_1221.
- Environmental Protection Agency (EPA). (2007). Method 7000B: Flame Atomic Absorption Spectrophotometry, part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Online, (February), 23. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Isaac, R.A. and Kerber, J.D. (1971) Atomic Absorption and Flame Photometry Techniques and Uses in Soil, Plant and Water Analysis. In Walsh, L.M., Ed., Instrumental Methods for Analysis of Soil and Plant Tissues, SSSA, Madiso. pp. 18-32.
- Koirtzjohann S.R., Picket E.E., 'Background Corrections in Long Path Atomic Absorption Spectrometry', Anal. Chem., 37, 601-603 (1965).

DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE CALIBRACIÓN PARA CUANTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA DE COBRE, ZINC, PLOMO, CROMO, NÍQUEL, Y MANGANESO PARTIENDO DE SOLUCIONES PATRÓN MULTICOMPONENTE

- Larioja. (s.f.). Salud y metales pesados. Consultado el 5 de abril de 2018 en <http://www.larioja.org/medio-ambiente/es/atmosfera/calidad-aire/red-biomonotizacion/salud-metales-pesados>.
- Sundberg L.L. (1973). Interferences in nickel determinations by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 45 (8), pp 1460–1464.
- Macdougall, D. (1980). Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry. *Anal. Chem.*, 52, 2242–2249. <https://doi.org/10.1021/ac50064a004>.
- Miller, D. D., & Rutzke, M. A. (2010). Atomic Absorption Spectroscopy, Atomic Emission Spectroscopy, and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy. In *Food Analysis* (Vol. Food Analy, pp. 421–442). <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1478-1>.
- Matuszewski B.K., Constanzer M.I., Chavez-Eng C.M. Strategies for the assessment of matrix effect in quantitative bioanalytical methods based on HPLC-MS/MS (2003). *Anal. Chem.* 75 3019-3030.
- NTC 4717 (16 de 08 de 2017). CALIDAD DEL AGUA. DETERMINACIÓN DE METALES POR ESPETROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA. BOGOTÁ D.C, BOGOTÁ D.C, COLOMBIA : INCONTEC.
- Skoog, D. (1985). Principles of Instrumental analysis. En D. Skoog. Philadelphia: CBS Collegue Publishing, pp. 120-230.
- Thillaiarasu, P., Murugan, A., & Inba, J. K. (2014). Atomic Absorption Spectrophotometric Studies on Heavy Metal Contamination in Groundwater in and around Tiruchendur, Tamilnadu, India. *Chemical Science Transactions*, 3(2), 812–818. <https://doi.org/10.7598/cst2014.551>.
- Wikipedia. (22 de Febrero de 2018). Espectroscopia de absorción atómica (AA). Consultado el 22 de marzo de 2018 en [https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_absorción_atómica_\(AA\)#Atomización_con_llama](https://es.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_absorción_atómica_(AA)#Atomización_con_llama)

Sobre los autores

- **Juan David Varón:** Ingeniería Ambiental, Universidad EAN. Estudiante tercer semestre. autor1@acofi.edu.co
- **Paula Mariana Vargas:** Ingeniería Química, Universidad EAN. Estudiante cuarto semestre. autor1@acofi.edu.co
- **Javier Ricardo Velandia:** Ingeniero Químico, Universidad Nacional de Colombia. Profesional I, Universidad EAN. autor1@acofi.edu.co
- **Miguel Ángel González:** Ingeniero Químico, Doctor en Ingeniería Química Universidad de Valencia. Docente Titular, Universidad EAN. autor1@acofi.edu.co
- **Isabel Cristina Castellanos:** Química, Magister Ciencias Bioquímica, Universidad Nacional. Docente Asociado, Universidad EAN. iccastellan@universidadean.edu.co

DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE CALIBRACIÓN PARA CUANTIFICACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA DE COBRE, ZINC, PLOMO, CROMO, NÍQUEL, Y MANGANESO PARTIENDO DE SOLUCIONES PATRÓN MULTICOMPONENTE

Los puntos de vista expresados en este artículo no reflejan necesariamente la opinión de la Asociación Colombiana de Facultades de Ingeniería.

Copyright © 2018 Asociación Colombiana de Facultades de Ingeniería (ACOFI)