

Capítulo III
Cuantificación de metales pesados
(plomo y cadmio) en agua, por Espectroscopía
de Absorción Atómica con Horno de Grafito

.....

Jorge Enrique Castillo Ayala
Universidad Santiago de Cali
0000-0002-4320-0761

Capítulo III

Cuantificación de metales pesados (plomo y cadmio) en agua, por Espectroscopía de Absorción Atómica con Horno de Grafito

Jorge Enrique Castillo Ayala

Resumen. *Se presenta la validación de plomo y cadmio por espectroscopia de absorción atómica y atomización por horno de grafito como medio para la determinación de estos metales en el agua potable y cruda de un acueducto. Los parámetros evaluados fueron rango lineal (Plomo: 1.0 y 10.0 $\mu\text{g/L}$ y en el cadmio es de 0.1 a 2.0 $\mu\text{g/L}$), los límites de detección y cuantificación son de 0.3064 y 0.4759 $\mu\text{g/L}$ para el plomo y para el cadmio 0.0509 y 0.0814 $\mu\text{g/L}$ respectivamente, valores obtenidos con las curvas de calibración del método de los blancos. Se calculó la precisión del sistema mediante la repetitividad y la reproducibilidad, los cuales generaron RSD menores del 10%. La exactitud se calculó mediante el porcentaje de recuperación con muestras dopadas para el plomo de 2.5 y 8.0 $\mu\text{g/L}$ y para el cadmio con muestras dopadas de 0.4, 1.0 y 1.5 $\mu\text{g/L}$. Las aguas de acueducto no presentaron concentraciones de plomo y cadmio por fuera de la normatividad.*

Palabras clave: Validación, espectrofotometría, metales, agua potable

Summary: *The validation of lead and cadmium is presented by atomic absorption spectroscopy and atomization by graphite furnace as a means for the determination of these metals in drinking water and the crude of an aqueduct. The parameters evaluated were linear range (Lead: 1.0 and 10.0 $\mu\text{g/L}$ and in cadmium is 0.1 to 2.0 $\mu\text{g/L}$), detection and quantification limits are of 0.3064 and 0.4759 $\mu\text{g/L}$*

for lead and for cadmium 0.0509 and 0.0814 $\mu\text{g/L}$ respectively, the values corresponding to the calibration curves of the blanks method. The accuracy of the system was calculated by repeatability and reproducibility, which generated RSD less than 10%. The accuracy was calculated by the percentage of recovery with samples doped for lead of 2.5 and 8.0 $\mu\text{g/L}$ and for cadmium with doped samples of 0.4, 1.0 and 1.5 $\mu\text{g/L}$. The aqueduct waters are not published lead and cadmium outside the regulations.

Keywords: Validation, spectrophotometry, metals, drinking water

3.1. Introducción

Existen normas creadas a nivel nacional e internacional [1],[2] para garantizar la calidad del agua potable que va a ser distribuida a la población, sin que cause deterioro de la salud de los consumidores debido a la presencia de metales, pesticidas organoclorados, organofosforados, carbamatos, entre otros [3],[7]. Para el cumplimiento de las normas es pertinente contar con métodos analíticos validados, especialmente aquellas empresas de servicio con avales de empresas acreditadoras; con esta trabajo se presentan los parámetros analíticos de evaluación permanente del contenido de los metales cadmio y plomo en el agua de entrada y salida del acueducto del municipio de Cerrito Valle del Cauca; esto garantiza que no se va a entregar a la población un producto con niveles superiores a lo permitido en estos metales y que el agua que es consumida por la población de este municipio cumple con los parámetros establecidos por la norma para el contenido de cadmio y plomo[1].

En el análisis de metales es reconocido el uso de la Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), donde el átomo absorbe energía con la longitud de onda apropiada, pasa de la configuración más estable, de menor contenido energético, “estado fundamental” a un orbital menos estable o “estado excitado”; como este estado es inestable, el átomo inmediata y espontáneamente retornará a su configuración fundamental. El electrón por lo tanto regresará a su órbita inicial estable y emitirá energía radiante equivalente a la cantidad de energía inicialmente absorbida en el proceso de excitación. La longitud de onda de la energía radiante que se emite está directamente relacionada a la transición electrónica que se ha producido, puesto que un elemento dado tiene una estructura electrónica única que lo caracteriza; la longitud de onda de la luz emitida es una propiedad específica y característica de cada elemento. Como la configuración orbital de un átomo grande puede ser compleja, existen muchas transiciones electrónicas posibles y cada una de ellas resultará en la emisión de luz de una determinada longitud de onda. El proceso de excitación y decaimiento al estado fundamental es común a los tres campos de la espectroscopia atómica. Por esta razón, ya sea la energía absorbida en el proceso de excitación y la emitida en el proceso de decaimiento, puede ser medida y usada para propósitos analíticos [4].

La característica de interés en las medidas por absorción atómica es el monto de luz a las longitudes de onda resonante, que es absorbida cuando la luz pasa a través de una nube atómica. Conforme el número de átomos se incrementa en el paso de la luz, la cantidad de esta será absorbida y se incrementará en una forma predecible. Se puede efectuar una determinación cuantitativa del analito presente, midiendo la cantidad de luz absorbida. La nube de átomos requerida para las mediciones en absorción atómica es producida por la adición de suficiente energía térmica a la muestra para disociar los compuestos químicos en átomos libres. La aspiración de una solución de la muestra, dentro de una llama alineada con el rayo de luz sirve para este propósito. Bajo condiciones apropiadas de llama, muchos de los átomos permanecerán en la forma de su estado fundamental y serán capaces de absorber la luz de longitud de onda apropiada proveniente de una fuente de luz. La facilidad y velocidad a la cual se pueden hacer determinaciones exactas y precisas utilizando esta técnica, han hecho que la absorción atómica sea uno de los métodos más populares para la determinación de metales [5].

Una manera de mejorar los límites de detección de metales es la utilización del horno de grafito en la técnica de absorción atómica. La absorción de la señal en la espectroscopía de absorción atómica por llama es constante, esto significa que en tanto la muestra está siendo aspirada a la cámara del quemador, se mantiene constante la población de átomos y absorciones. En la absorción por horno de grafito se introduce una alícuota de la muestra que es totalmente consumida durante la atomización en pocos segundos. La señal de la absorción resultante es por consiguiente de naturaleza transitoria reflejando la rápida variación de la concentración de los átomos en el horno. La forma de señal tipo transitoria no es la única diferencia entre el horno y la llama. La extensión de la absorción de luz en la absorción atómica convencional está directamente relacionada a la concentración del analito en la solución que está siendo aspirada. A consecuencia de que la alícuota de muestra se consume totalmente en el horno de grafito a una velocidad que depende del volumen inicial de la muestra introducida, la cantidad de la luz absorbida depende solo de la cantidad total del analito contenido en la alícuota y no en la concentración. Generalmente, la altura del pico de absorción suministrara una indicación directa de la cantidad de analito presente en el horno. Un gráfico de la altura del pico versus peso del analito

producirá una relación que corresponde a una línea recta, la cual se desviará del comportamiento lineal a pesos altos en forma similar a la relación entre la absorbancia y la concentración en la absorción atómica por llama [6].

El tubo de grafito, que está alineado en el paso óptico del espectrofotómetro, es un cilindro de grafito abierto en sus dos extremos, con un pequeño orificio en el centro, a través del cual se introduce la muestra. El tubo es sostenido por dos anillos grandes de grafito, los cuales proporcionan el contacto eléctrico. El tubo de grafito actúa como una resistencia en un circuito eléctrico. Cuando se aplica un voltaje al tubo, la corriente que fluye causará un incremento de la temperatura en él. Controlando la cantidad de corriente que fluye, se puede regular la temperatura del tubo al nivel que se desee, hasta un máximo de 3000 °C. El sistema de grafito se mantiene refrigerado por medio de una cubierta enfriada por agua que circula a través del sistema y mantiene a nivel seguro la temperatura externa del horno, después de la atomización, el tubo de grafito se enfría rápidamente a la temperatura ambiente, estando listo para recibir la siguiente muestra [8].

El plomo y el cadmio con límites máximos permitidos en el agua potable de 0.1 y 0.003 ppm respectivamente [2], [7], son metales catalogados nocivos para la salud humana, razón por la cual no deben encontrarse presentes en ninguna red de distribución de agua potable. De ahí nace la importancia de cuantificar estos metales en agua cruda y potable, entre la utilización de métodos validados que garanticen unos resultados confiables A continuación se presenta algunas aplicaciones e impactos en la salud de estos dos metales.

El plomo se usa principalmente en la producción de baterías que llevan ácido, soldadura y aleaciones. Se utilizó extensivamente como antidetonante en la gasolina, agentes lubricantes y pinturas; debido al uso decreciente, las concentraciones en el aire y alimentos y agua para beber están declinando. El plomo esta raramente presente en el agua de los grifos como resultado de su disolución en las fuentes naturales; más bien, su presencia está principalmente ligada a las tuberías del agua que contengan plomo, soldaduras, montajes o las conexiones de servicio a casas. La cantidad de plomo disuelto en los sistemas depende de varios factores, incluso el pH, temperatura,

dureza del agua y tiempo de estancado del agua, agua suave, siendo el agua ácida el mayor solvente del plomo [1], [8], [12].

En los efectos en la salud, el plomo se bioacumula en el esqueleto, puede transferirse vía placenta, ocurre en los humanos tan temprano como se da la doceava semana de gestación y continúa desarrollándose. Los niños pequeños absorben de cuatro a cinco veces más plomo que los adultos y el tiempo biológico de vida puede ser considerablemente más largo en niños que en adultos. Con la inhibición de la actividad de la d-aminolaevulinic dihidratado (porphobilinogen synthase; es una de las mayores encimas envueltas en la biosíntesis de haem) en los niños se ha observado niveles de plomo en sangre tan bajos como 0,5mg/L aunque los efectos adversos no están asociados con inhibición a este nivel. El plomo también interfiere con el metabolismo del calcio interfiriendo con el metabolismo de la vitamina D. Estos efectos han sido observados en niños con un rango de nivel de plomo en sangre desde 12 hasta 12,0mg/L sin evidencia de un umbral. El plomo es tóxico tanto para el sistema nervioso central como periférico, induciendo a subencefalopatías neurológicas y efectos en el comportamiento. Hay evidencia electrofisiológica de efectos en los sistemas nerviosos de niños con niveles de plomo en sangre muy por debajo de los 3.0mg/L [1, 8, 7].

La Agencia Internacional de Investigación en Cáncer (IARC, siglas en inglés) ha clasificado el plomo en el Grupo 2B (posible carcinogénico humano). Sin embargo, hay evidencia en estudios en humanos que los efectos neurotóxicos adversos como el cáncer pueden ocurrir en muy bajas concentraciones de plomo y que una guía de valores derivados de esta base podría ser también preventiva para efectos carcinogénicos [1, 7].

El cadmio es usado en la industria del acero y del plástico y sus compuestos se usan al igual que el plomo en baterías. La principal fuente de cadmio en el ambiente en las aguas de desecho y la contaminación difusa es causada por la contaminación de fertilizantes y la contaminación local del aire. La contaminación del agua potable puede ser causada también por las impurezas en el cinc de las tuberías galvanizadas y de otras uniones metálicas. El alimento es la fuente principal de la exposición diaria al cadmio, su ingesta diaria puede

llegar entre 10 a 35 μg . El fumar es una fuente adicional significativa de la exposición al cadmio [1], [8],[9].

El cadmio se bioacumula primordialmente en los riñones y tiene una vida biológica media de 10 a 35 años en los humanos. Hay evidencia de que el cadmio es cancerígeno por la vía de inhalación; la IARC ha clasificado al cadmio en el Grupo 2 A. Sin embargo, no hay evidencia de que sea carcinogénico por vía oral ni tampoco hay evidencia de genotoxicidad del cadmio [9], [10], [11].

La concentración crítica de cadmio en la corteza renal que podría producir un 10% de prevalencia de proteinuria de bajo peso molecular en la población general es de 200 mg/kg y podría ser alcanzada después de una ingesta diaria de aproximadamente 175 μg por persona durante 50 años [1], [8],[7].

En 1963 los “Estándares internacionales para el agua de consumo” recomendaron una concentración máxima permitida de 0.01 mg/L. Este valor se mantuvo en los estándares internacionales de 1971 como un límite de concentración máxima, basado en la concentración que se podía medir convenientemente. En la primera edición de las “Guías para la calidad del agua de consumo” publicadas en 1984, se recomendó un valor guía de 0.005 mg/L. Este valor fue bajado a 0.003 mg/L en las Guías de 1993 [1], [8], [12].

En este trabajo, se describe el protocolo para la validación e implementación de la determinación sensible de plomo y cadmio por espectroscopia de absorción atómica, se establece el rango lineal, la curva de calibración, precisión del sistema, precisión intermedia, recuperación del método aspectos de gran importancia al validar un método analítico.

3.2. Metodología

3.2.1. Condiciones analíticas

Se aplicó las condiciones aconsejadas por el manual del equipo para determinar la temperatura de carbonizado y atomizado, los datos se reportan en la Tabla 3.1. Se escogieron las condiciones donde la absorbancia fue máxima.

Tabla 3.1. Programas de carbonizado y atomizado optimizados.

Metal	Programas		Valores óptimos
	Carbonizado	Atomizado	
Plomo	T ₀ =400 °C	T ₀ =900 °C	Carbonizado 450 °C Atomizado 1400 °C
	Incrementos de 50 °C T _f = 800 °C	Incrementos de 100 °C T _f = 1400 °C	
Cadmio	T ₀ =500 °C	T ₀ =700 °C	Carbonizado 550°C Atomizado 1000°C
	Incrementos de 50 °C T _f = 800 °C	Incrementos de 100 °C T _f = 1300 °C	

La Tabla 3.2 muestra los programas de temperatura utilizados en el horno de grafito para el análisis en agua cruda y agua potable de plomo y cadmio.

Tabla 3.2. Condiciones analíticas Instrumentales para Plomo y cadmio

Longitud de onda	Corrección de fondo	Modo de medida	Rendija	Corriente de lámpara	Número de muestras
Plomo: 217.0 nm Cadmio: 228.8 nm	D2	Absorbancia	0.5	75%	4
Fase	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Rampa (°C/s)	Gas tipo	Flujo de gas
1 (Secado)	100	30	10	2	0.2 l/min
2(Carbonizado)	Ver tabla 3.1	20	150	2	0.2 l/min
3 (Atomizado)	Ver tabla 3.1	3	0	2	Apagado
4 (Limpieza)	2900	3	0	2	0.2 l/min

Fuente: Elaboración propia

3.2.2. Preparación de los estándares

Con diluciones consecutivas de 1 en 10 ml de estándar de plomo y cadmio de 1000mg/L (Panreac), se preparó una solución con concentración de 10mg/L, que se utilizó para la línea de calibración del sistema.

Muestreo y preservación de muestras

Las muestras fueron tomadas en la entrada a la planta de tratamiento de agua potable del acueducto de Cerrito-Valle del Cauca, posteriormente se preservaron con ácido nítrico, adicionando 1mL

por cada litro de muestra según recomendación de Duffau, 2010 [13]. Las muestras de agua cruda y potable se filtraron y se acidularon con ácido nítrico al 0.1%, para ser analizadas en el equipo tal como reporta la literatura [14].

3.2.3. Diseño experimental

Los resultados de la absorbancia vs concentración se obtuvieron directamente del software del equipo despejando la absorbancia de la muestra de la ecuación de mínimos cuadrados:

$$Y=mx + b$$

Dónde:

y= absorbancia de la muestra

m= pendiente de la línea de calibración

x= concentración en $\mu\text{g/L}$ del analito (Pb o Cd)

b= intercepto

r^2 = mínimo aceptable de 0.995

3.2.4. Línea de calibración del rango lineal

Se realizó preparando diez concentraciones distintas, con cuatro replicas, tomando como referencia la información de equipo.

- Rango lineal para plomo: 0.1 $\mu\text{g/L}$ hasta 1 $\mu\text{g/L}$
- Rango lineal para cadmio: 0.2 $\mu\text{g/L}$ hasta 20 $\mu\text{g/L}$

Líneas de calibración

A partir del patrón de 10 mgPb/L, se preparó y programó el software para realizar una línea de calibración de 1, 3, 5, 7, y 10 mgPb/L. En el caso del cadmio se partió de un patrón de 2 mgCd/L y se diseñó línea de calibración de 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, y 2.0 mg/L. Los patrones se midieron por triplicado.

3.2.5. Precisión del sistema

La repetibilidad instrumental se determinó midiendo la desviación estándar y el coeficiente de variación de la absorbancia de las réplicas del patrón de 7mg Pb/L y 1mg Cd/L¹⁴. La repetibilidad del método se analizó con una muestra dopada con 5mg Pb/L y 1mgCd/L haciendo diez réplicas. La precisión intermedia se estableció con las mismas condiciones para la muestra y el método en días diferentes, con analistas diferentes.

3.2.6. Recuperación del método

En la recuperación del método se prepararon tres muestras dopadas de patrones, en el caso de plomo fueron de 2, 5 y 8 mgPb/L y para el cadmio de 0.4, 1.0 y 1.5mg Cd/L, las cuales se leyeron por triplicado.

3.3. Discusión de resultados

3.3.1. Rango de linealidad

Determinación de rango de linealidad para plomo

La linealidad del método no fue evidenciable en el rango que se proyectó en el diseño experimental, los coeficientes de correlación (R^2) para las figuras 3.1 y 3.2 correspondiente a la respuesta de absorbancia vs la concentración de plomo y cadmio respectivamente se encuentran por debajo de 0.97. Se resalta que la correlación de respuesta para plomo fue mayor que la del cadmio, lo que indica que para las longitudes de onda de observación la pendiente para plomo será mayor.

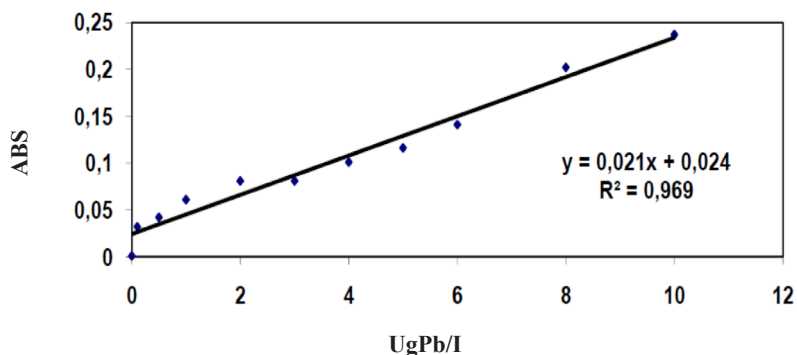


Figura 3.1. Determinación de la linealidad para plomo
Fuente: Elaboración propia

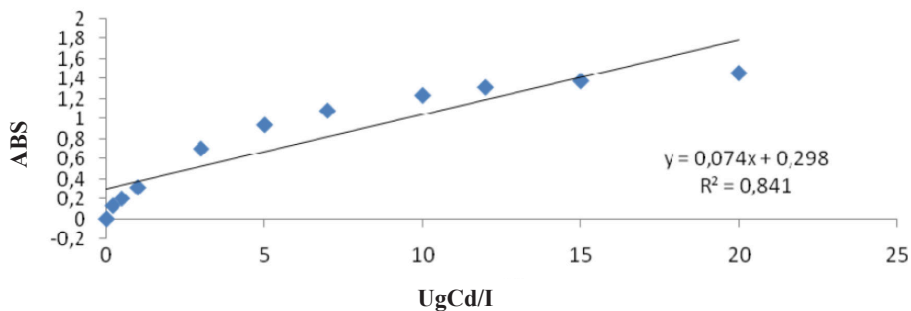


Figura 3.2. Determinación de la linealidad del Cadmio
Fuente: Elaboración propia

En la respuesta de la absorbancia vs concentración de cadmio se puede observar un rango lineal a concentraciones inferiores de $2\mu\text{g/L}$ y posterior atenuación de la señal, debida a saturación a concentraciones mayores de $5\mu\text{g/L}$.

Las respuestas de correlación entre la absorbancia y la concentración tanto para plomo como cadmio, sugieren que los rangos lineales para plomo se encuentren en la curva normal de linealidad entre 1.000 a 10.000 mg/L y entre 0.100 a 2.000 mg/L para cadmio y son evidenciables en las figuras 3.3 y 3.4.

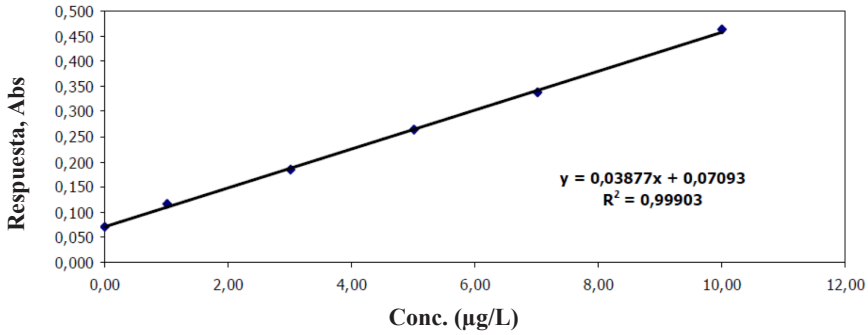


Figura 3.3. Linealidad para plomo
Fuente: Elaboración propia

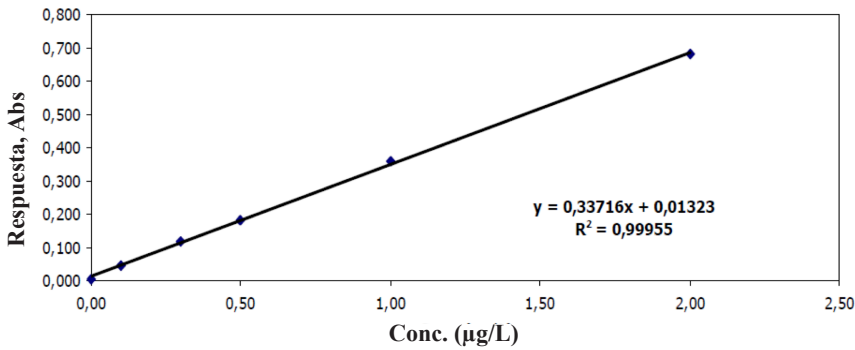


Figura 3.4. Linealidad del sistema del Cadmio
Fuente: Elaboración propia

3.3.2. Tratamiento estadístico para la linealidad del sistema en el método

El test de hipótesis para la pendiente, para la linealidad del sistema en el método es observable en la Tabla 3.3. Los criterios estadísticos establecen que la pendiente es diferente de cero, dado que el valor de $t_{\text{crítico}}$ encontrado en la literatura (2.1200) para dos colas y número de muestras igual a 18 es menor que el t_{exp} calculado (92.0365 para plomo y 118.9478 para cadmio). Es decir, la probabilidad que la pendiente sea diferente a cero es muy elevada, superior al 95%.

Tabla 3.3. Test de hipótesis para la pendiente

Parámetro estadístico	Plomo	Cadmio
b	0.0388	0.3372
S _b	0.000421	0.002835
t _{exp.}	92.0365	118.9478
t _{crítico} (p=0.05, n=18, n-2 gl)	2.1200	
Conclusión	t _{exp.} > t _{crítico} La pendiente es significativamente diferente de cero.	

Fuente: Elaboración propia

3.3.3. Límite de confianza para la pendiente “b”

Los límites de confianza para la pendiente de las curva de linealización de plomo y cadmio se encuentran consignados en la Tabla 3.4. Siendo t el valor de distribución de student para n-2 grados de libertad, a una probabilidad de 0.05, se calcula que el intervalo de confianza para la pendiente de plomo oscila entre 0.0386 y 0.0390 y para cromo 0.0336 y 0.3386.

Tabla 3.4. Límite de confianza para la pendiente “b”

Parámetro estadístico	Plomo		Cadmio	
b	0.0388		0.3372	
S _b	0.000421		0.002835	
t _{teórico} (p=0.05, n=18, n-2gl)	2.1200			
Límites de confianza para la pendiente	0.0386	0.0390	0.0336	0.3386

Fuente: Elaboración propia

3.3.4. Test de hipótesis para el intercepto

De manera análoga a los resultados obtenidos en la pendiente, la evaluación del estadístico t, indican que la probabilidad de que el intercepto “a” sea igual a cero es significativamente improbable tanto para las curvas de plomo y cadmio. Los valores del estudio estadístico se encuentran reportados en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Test de hipótesis para el intercepto

Parámetro estadístico	Plomo	Cadmio
a	0.07093	0.01323
S_a	0.00135	0.00155
$t_{exp.}$	52.66137	8.56268
$t_{teórico} (p=0.05, n=18, n-2gl)$	2.1200	
Conclusión	$t_{exp} > t_{crit.}$ Por lo tanto, el intercepto no pasa por cero	

Fuente: Elaboración propia

3.3.5. Límite de confianza para el intercepto “a”

El estudio estadístico para determinar los límites de confianza para el intercepto a sin incluir el cero están consignados en la Tabla 3.6. Los intervalos de confianza para plomo esta entre 0.07026 y 0.07160 mg/L y para cadmio se encuentran entre 0.01246 y 0.01400 mg/L.

Tabla 3.6. Límite de confianza para el intercepto “a”

Parámetro estadístico	Plomo	Cadmio
a	0.07093	0.01323
S_a	0.00135	0.00155
$t_{crítico} (p=0.05, n=18, n-2gl)$	2.1200	
Límites de confianza para el intercepto	0.07026	0.07160
		0.01246
		0.01400

Fuente: Elaboración propia

3.3.6. Test de hipótesis para “r”

Este indicador estadístico permite establecer la correlación entre las variables de la concentración de los iones metálicos como variable independiente X vs la señal del equipo Y (abs) como variable dependiente. El estadístico asume la hipótesis nula de no correlación entre X y Y . En la Tabla 3.7 se presenta el cálculo de verificación de la prueba t para correlación, dado que los valores de t_{exp} con respecto a r para la linealidad de los dos metales es mayor que $t_{crítico}$ se rechaza la hipótesis, y se acepta correlación lineal significativa con probabilidad de $P=0.05$ tanto para plomo como para cadmio.

Tabla 3.7. Test de hipótesis para “r”

Parámetro estadístico	Plomo	Cadmio
r	0.9995	0.9998
r^2	0.9990	0.9995
$t_{exp.}$	128.4695	188.0521
$t_{teórico} (p=0.05, n=18, n-2gl)$	2.1200	
Conclusión	$t_{exp} > t_{crit.}$ Hay correlación entre la concentración y la respuesta.	

Fuente: Elaboración propia

A manera de resumen, los resultados del tratamiento estadístico para el intercepto, la pendiente, y la correlación existente entre la concentración y la respuesta (que evalúa la linealidad), en el sistema espectrofotométrico en estudio, el análisis por absorción atómica de plomo y cadmio por horno de grafito, presenta un comportamiento lineal con un coeficiente de correlación de 0,9995 para plomo en el intervalo de concentraciones de 1.000 a 10.000 mg/L y de 0,9998 para cadmio en el intervalo de concentraciones de 0.100 a 2.000 mg/L.

3.3.7. Límite de detección

El límite de detección y cuantificación se hallaron por el método de los blancos, consistente en realizar la lectura de diez blancos, calcular la desviación estándar y multiplicarla por tres (en el caso de límite de detección) o multiplicarla por diez (en el límite de cuantificación), y despejar de la ecuación de la recta.

Tabla 3.8. Determinación de desviación estándar de blancos

Blanco	Número	Concentración (µg/L)	Absorbancia plomo	Absorbancia cadmio
Blanco 1	1	0.000	0.079	0.027
	2	0.000	0.088	0.026
	3	0.000	0.078	0.025
	4	0.000	0.080	0.026
Blanco 2	1	0.000	0.088	0.029
	2	0.000	0.083	0.027
	3	0.000	0.094	0.026
	4	0.000	0.087	0.028
Blanco 3	1	0.000	0.066	0.024
	2	0.000	0.079	0.024
	3	0.000	0.070	0.026
	4	0.000	0.063	0.026
Promedio:			0.080	0.026
Desviación estándar:			9.394×10^{-4}	1.467×10^{-3}

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.9. Límite de detección y cuantificación

Parámetro estadístico	Plomo	Cadmio
Pendiente	0.0388	0.3372
Intercepto	0.07093	0.01323
Límite de detección obtenido (µg/L)	0.3064	0.0509
Límite de cuantificación (µg/L)	0.4759	0.0814
Límite máximo permitido en aguas* (µg/L)	100.0	3.0
Ecuación de la línea de calibración	$Y = 0.0388X + 0.07093$	$Y = 0.3372X + 0.01323$

Fuente: Elaboración propia

La Tabla 3.8 establece que las lecturas del blanco para plomo tienen un valor de 0.080 µg/L con una desviación estándar de 9.394×10^{-4} ; muestra que el cadmio presenta una concentración promedio de blanco de 0.026 µg/L con una desviación de 1.467×10^{-3} . Estos valores son insumo para la determinación de los límites de cuantificación y detección reportados en la Tabla 3.9. Los resultados establecen que el límite de detección y cuantificación para plomo son de 0.3064 y 0.4759 µg/L respectivamente; y que el cadmio por este método presenta límites de detección y cuantificaciones menores que el plomo, correspondientes a 0.0509 y 0.0814 µg/L. Ambos límites de cuantificación superan ampliamente los valores establecidos por la normatividad.

3.3.8. Precisión

La repetibilidad instrumental establecida mediante el grado de precisión obtenido en el sistema evaluado para cadmio y para plomo visible en la Tabla 3.10, con valores de %RSD menores al 2%, demuestra un alto grado de confiabilidad y equilibrio en el correcto funcionamiento instrumental del sistema de espectrofotometría de absorción atómica empleado horno de grafito para el análisis de estos metales.

Tabla 3.10. Repetibilidad instrumental

Lectura	Precisión	
	Absorbancia plomo	Absorbancia cadmio
1	0.358	0.338
2	0.353	0.334
3	0.345	0.331
4	0.349	0.340
Promedio	0.3513	0.3358
Desviación estándar	0.0056	0.0040
%RSD	1,5830	1,2006

Fuente: Elaboración propia

La repetibilidad del método evaluada para diez muestras de concentración nula de plomo dopadas con concentraciones teóricas de plomo de 5.0000 µg/L (Tabla 3.11) muestra que las respuestas tienen un comportamiento aleatorio al valor esperado y presentan un promedio de 5.299 µg/L con una desviación estándar de 0.514 y un %RSD de 9.699, lo que sugiere que los métodos de extracción no son repetibles al 95% de confianza, pero que la distribución es dada al azar. Por otro lado, el cadmio presentó mejor desempeño en este análisis, datos para diez muestras de concentración inicial de 0.020 µg/L y dopadas concentración teórica de 1.0199 µg/L, muestran un promedio de 1.0787 µg/L con %RSD de 0.567.

Tabla 3.11. Repetibilidad del método

Muestra	% Recuperación Plomo	Plomo* (µg/L)	% Recuperación Cadmio	Cadmio* (µg/L)
100-1	113.414	5.671	118.104	1.205
100-2	92.868	4.643	105.896	1.080
100-3	95.616	4.781	99.258	1.012
100-4	97.484	4.874	109.857	1.120
100-5	102.130	5.107	101.453	1.035
100-6	101.712	5.086	106.279	1.084
100-7	111.112	5.556	101.288	1.033
100-8	108.588	5.429	102.759	1.048
100-9	103.370	5.169	99.150	1.011
100-10	112.996	5.650	101.356	1.034
Promedio	103,929	5,197	104,540	1,066
Desviación estándar	7,356	0,368	5,845	0,060
%RSD	7,077	7,079	5,591	5,601

* Concentración experimental
 Concentración teórica plomo 5.0000 µg/L,
 Concentración muestra para plomo 0.0000 µg/L
 Concentración teórica Cadmio 1.0199 µg/L,
 Concentración muestra para cadmio 0.0199 µg/L

Fuente: Elaboración propia

Recuperación del método para plomo y cadmio

Según resultados de las tablas 3.11, 3.12 y 3.13 para el análisis de recuperación de plomo y cadmio, y datos estadísticos obtenidos, se demuestra que el método para la valoración de plomo y cadmio presenta un porcentaje de recuperación cercano al 100%, es decir, es un método exacto y la variabilidad que puede presentarse en los resultados analíticos obtenidos no se ve influenciada por la concentración, dentro del intervalo analizado.

Tabla 3.12. Recuperación del método para plomo

Muestra	Concentración experimental (µg/L)	Concentración adicionada (µg/L)	Porcentaje recuperación	Promedio	S	%RSD
1	1.919	2.000	95.925	103.088	9.253	8.976
	1.996	2.000	88.0805			
	2.271	2.000	113.535			
2	5.185	5.000	103.698	111.747	9.700	8.680
	6.126	5.000	122.516			
	5.451	5.000	109.026			
3	8.023	8.000	100.290	98.028	6.801	6.937
	8.273	8.000	103.410			
	7.231	8.000	90.385			

Concentración de plomo en muestra 0.0000 µg/L

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.13. Recuperación del método para cadmio

Muestra	Concentración experimental (µg/L)	Concentración adicionada (µg/L)	Porcentaje recuperación	Promedio	S	%RSD
1	0.421	0.420	100.151	100.508	0.619	0.616
	0.425	0.420	100.151			
	0.421	0.420	101.223			
2	1.032	1.020	101.170	100.997	0.434	0.429
	1.033	1.020	101.317			
	1.025	1.020	100.503			
3	1.508	1.520	99.199	99.169	0.102	0.103
	1.506	1.520	99.055			
	1.509	1.520	99.252			

Concentración de cadmio en muestra 0.0200 µg/L

Fuente: Elaboración propia

De las tablas 3.12 y 3.13 se resalta que el plomo y el cadmio mejoran las desviaciones estándar en la recuperación a medida que se incrementa la concentración en la muestra, lo que indica que el método de extracción puede mejorarse en un futuro estudio.

Las muestras de agua analizadas por el método validado presentaron resultados satisfactorios al no detectar la presencia de plomo y cadmio. Dado que los valores de límites de detección y cuantificación están por debajo de los valores esperados por la normatividad se puede decir con certeza que las muestras cumplen los lineamientos de calidad exigidos.

Se han realizado varios estudios de contenido de metales pesados en especial en el río Cauca en donde se han encontrado metales como Hg, Pb, Cd, Cr, en cantidades considerables, reportados en concentraciones totales [15]; la gobernación del Valle ha realizado estudios en los acueductos de los municipios, empero, estos están más dirigidos a evaluación de contenidos microbianos que a la evaluación del contenido de metales pesados [16].

3.4. Conclusión

El método de validación para la determinación sensible de plomo y cadmio para aguas potables por espectroscopía de absorción atómica y atomizador de horno de grafito, permitió obtener rangos lineales para plomo entre 1 y 10 $\mu\text{g/L}$ y para cadmio entre 0.1 y 2.0 $\mu\text{g/L}$. Límites de detección encontrados mediante el método de los blancos para los metales antes mencionados, dan respuesta a los controles normativos (plomo: LD=0.3064 $\mu\text{g/L}$, LC= 0.4759 $\mu\text{g/L}$; cadmio: LD= 0.0509 $\mu\text{g/L}$ y LC= 0.0814 $\mu\text{g/L}$). Los ensayos de precisión (precisión intermedia repetibilidad, reproducibilidad) están por debajo de los valores máximos permitidos por los protocolos de validación de técnicas analíticas. El método de validación hizo aportes en las mediciones de muestras analizadas de agua cruda y tratada de una planta de acueducto, las cuales, no presentaron positivos para estos metales.

3.5. Bibliografía

[1]. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (13 de Junio de 2014).

http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/resoluciones/2014/res_879_jun_2014.pdf

[2]. Md. Simul, B., et al. 2017. Heavy metal contamination in surface water and sediment of the Meghna River, Bangladesh. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 8, 273–279.

[3]. Dipak, P. 2017. Research on heavy metal pollution of river Ganga: A review. *Annals of Agrarian Science*. 15, 278–5 286.

[4]. Qifan, Z., et al., 2018. Distribution, source and pollution level of heavy metals in river sediments from South China. *Catena*. 170, 386–396.

[5]. Lian. C., et al., 2018. Heavy metals in food crops, soil, and water in the Lihe River Watershed of the Taihu Region and their potential health risks when ingested. *Science of the Total Environment*. 615, 141–149.

[6]. Fang X., et al., 2018. Distribution and source analysis of heavy metal pollutants in sediments of a rapid developing urban river system. *Chemosphere* 207, 218–228.

[7]. Stanley, E. *Introducción a la química ambiental*. Barcelona: Editorial Reverté S.A. 2007.

[8]. Zhujie, C., et al., 2019. Quantitative evaluation of heavy metals pollution hazards and estimation of heavy metals environmental costs in leachate during food waste composting. *Waste Management*. 84, 119–128.

[9]. Leom, A., et al., 2017. The influence of heavy metals on toxicogenetic damage in a brazilian tropical river. *Chemosphere*. 185, 852–8

- [10]. Hassan, M. 2017. Preliminary evaluation of heavy metal contamination in the Zarrin-Gol River sediments. Iran. *Marine Pollution Bulletin*. 117, 547–553.
- [11]. Reyes, Y., 2016. Contaminación por metales pesados Implicaciones en salud, ambiente y seguridad alimentaria. *Ingeniería, Investigación y Desarrollo*. 16, 66–77.
- [12]. Jiménez, E. 2011. La conciencia ciudadana en el manejo de las cuencas hidrográficas en Cali-Colombia. *Ingeniería de Recursos Naturales*. 5. 28 – 234.
- [13]. Duffau, B. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: Aspectos generales sobre la validación de métodos. Instituto de Salud Pública. Chile. 2010.
- [14]. Amin N.U., et al. 2013. Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. *Food Chem*. 136, 1515–1523.
- [15]. Sánchez R. “Determinación de la contaminación por metales pesados (plomo, cromo, cadmio y mercurio) en aguas del río Cauca, en la zona urbana de la ciudad de Cali y evaluación de la mutagenicidad utilizando el test de Ames”. Tesis de Maestría. Universidad del Valle. 2014.
- [16] Acosta, A. Silva, J. “Análisis del índice de riesgo de la calidad de agua para consumo humano-IRCA y su relación con las variables meteorológicas (Precipitación y Temperatura) y la ubicación geográfica para el departamento del Valle del Cauca en el periodo 2012-2013”. Tesis de grado Ingeniería Ambiental y Sanitaria. Universidad de la Salle. Bogotá. 2016.