

| | | |
|---|--|-------------------------------|
|  | DETERMINACIÓN DE PLOMO TOTAL POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA ELECTROTÉRMICA, 3030 K -3113 B SM. | |
| | Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá | |
| | Código: D-7.2-64 | Versión: 05 |
| | Revisó: Subdirector de Planeación y O.T. | Aprobó: Director General (E). |
| | Fecha: 09 de Julio de 2025 | Fecha: 09 de Julio de 2025 |
| | Resolución: 100-03-10-23-1338-2025 | Páginas: 1 de 15 |

1. DESCRIPCIÓN

Determinación de plomo total en agua usando un espectrómetro de absorción atómica acoplado a horno de grafito.

La absorción atómica electrotérmica permite la determinación de la mayoría de los elementos metálicos con sensibilidades y niveles de detección de 20 a 1000 veces mejores que los de las técnicas de llama convencionales sin extracción o concentración de muestra. Este aumento en la sensibilidad resulta de un aumento en la densidad del átomo dentro del horno en comparación con la absorción atómica de la llama. Muchos elementos se pueden determinar a concentraciones de, o por debajo de, 1.0 ug/L. Una ventaja adicional de la absorción atómica electrotérmica es que solo se requiere un volumen muy pequeño de muestra. La técnica electrotérmica se usa solo a niveles de concentración por debajo del rango óptimo de absorción atómica de llama directamente porque está sujeta a más interferencias que el procedimiento de llama y requiere un mayor tiempo de análisis. El método de adiciones estándar puede ser necesario para garantizar la validez de los datos. Debido a la alta sensibilidad de esta técnica, es extremadamente susceptible a la contaminación; se puede requerir un cuidado extra en el manejo y análisis de la muestra.

2. ALCANCE

Este método aplica para matrices acuosas: superficiales, subterráneas, residuales y potables. En un rango de 0-50 Pb ug/L.

3. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

La espectroscopia de absorción atómica electrotérmica se basa en el mismo principio que la atomización de llama directa, pero un atomizador calentado eléctricamente o un horno de grafito reemplaza la cabeza estándar del quemador. Se dispensa un volumen discreto de muestra en el tubo de muestra de grafito (o copa). Típicamente, las determinaciones se realizan calentando la muestra en tres o más etapas. Primero, una corriente baja calienta el tubo para secar la muestra. La segunda etapa, o carbonización, destruye la materia orgánica y volatiliza otros componentes de la matriz a una temperatura intermedia. Finalmente, una corriente alta calienta el tubo a incandescencia y, en una atmósfera inerte, atomiza el elemento que se está determinando. Con frecuencia se agregan etapas adicionales para ayudar a secar y carbonizar, y para limpiar y enfriar el tubo entre las muestras. El vapor atómico del estado fundamental resultante absorbe la radiación monocromática de la fuente. Un detector fotoeléctrico mide la intensidad de la radiación transmitida. La inversa de la transmitancia se relaciona logarítmicamente con la absorbancia, que es directamente

proporcional a la densidad numérica de los átomos en estado fundido vaporizados (la ley de Beer- Lambert) en un rango de concentración limitado.

3.1. Interferencias

Las determinaciones de atomización electrotérmica pueden estar sujetas a interferencias significativas de la absorción molecular, así como de los efectos químicos de la matriz. La curvatura debida al vuelco debería hacerse evidente durante la calibración; la dilución produce una gráfica de calibración más lineal. Use la corrección de fondo cuando analice muestras que contienen altas concentraciones de ácido o sólidos disueltos y en la determinación de elementos para los cuales se usa una línea de absorción por debajo de 350 nm.

La modificación de la matriz puede ser útil para minimizar la interferencia y aumentar la sensibilidad analítica. Determine la necesidad de un modificador evaluando la recuperación de una muestra con una adición conocida. La recuperación cercana al 100% indica que la matriz de la muestra no afecta el análisis. Los modificadores químicos generalmente modifican las volatilidades relativas de la matriz y el metal. Algunos modificadores mejoran la eliminación de la matriz, aislando el metal, mientras que otros modificadores inhiben la volatilización del metal, permitiendo el uso de altas temperaturas de ceniza/carbonización y aumentando la eficiencia de la eliminación de la matriz. Se agregan modificadores químicos a alta concentración (nivel porcentual) y pueden conducir a la contaminación de la muestra por impurezas en la solución modificadora. El uso intensivo de modificadores químicos puede reducir la vida útil (normalmente de 50 a 100 disparos) del tubo de grafito. No obstante, se recomienda el uso de modificadores de matriz.

El aumento de la temperatura (es decir, el calentamiento gradual) puede usarse para disminuir las interferencias de fondo y permite el análisis de muestras con matrices complejas. La rampa permite un aumento controlado y continuo de la temperatura del horno en cualquiera de los diversos pasos de la secuencia de temperatura. El secado en rampa se usa para muestras que contienen mezclas de solventes o para muestras con un alto contenido de sal (para evitar salpicaduras). Si se sospecha salpicadura, desarrolle una rampa de secado mediante inspección visual de la etapa de secado, utilizando un espejo. Las muestras que contienen una mezcla compleja de componentes de la matriz a veces requieren carbonización en rampa para efectuar una descomposición térmica controlada y completa. La atomización en rampa puede minimizar la absorción de fondo al permitir que se determine la volatilización del elemento antes de la matriz. Esto es especialmente aplicable en la determinación de elementos volátiles tales como cadmio y plomo. El uso de perfiles de absorbancia resueltos en el tiempo (disponible en la mayoría de los instrumentos modernos) ayuda enormemente al desarrollo del método. Los cambios en la atomización, especialmente el momento de aparición del pico del elemento y la magnitud de las absorbancias de fondo y metal, se pueden monitorear directamente. Mejore el análisis mediante el uso de una plataforma de grafito, insertada en el tubo de grafito, como el sitio de

atomización. La plataforma no se calienta directamente por la corriente que fluye a través del tubo de grafito; por lo tanto, el metal se atomiza más tarde y en condiciones más uniformes.

Use adiciones estándar para compensar las interferencias de la matriz. Al realizar adiciones estándar, determine si el metal agregado y el de la muestra se comportan de manera similar bajo las condiciones especificadas. En el extremo, se prueba cada muestra para la recuperación (se desea una recuperación del 85 al 115%) para determinar la modificación del programa de temperatura o el uso del método de adiciones estándar. Pruebe cada nuevo tipo de muestra para la recuperación. La recuperación de solo 40 a 85% generalmente indica que se requiere una adición estándar. Con frecuencia, siempre que las muestras provengan de fuentes de propiedades consistentes, se puede usar una recuperación representativa para caracterizar el análisis y determinar la necesidad de una adición estándar.

4. TOMA DE MUESTRAS Y ALMACENAMIENTO

Los mejores recipientes de muestra están hechos de cuarzo o TFE. Debido a que estos contenedores son caros, el contenedor de muestra preferido está hecho de polipropileno o polietileno lineal con una tapa de polietileno. También se pueden usar contenedores de vidrio de borosilicato, pero evite los recipientes de vidrio blando para muestras que contengan metales en el rango de microgramos por litro.

Conservar las muestras inmediatamente después del muestreo por acidificación con ácido nítrico concentrado (HNO_3) a $\text{pH} < 2$. Por lo general, 1.5 mL de HNO_3 concentrado/L muestra (o 3 mL 1+1 HNO_3 /L muestra) es suficiente para la preservación a corto plazo. Para muestras con alta capacidad de amortiguación, aumente la cantidad de ácido (pueden requerirse 5 mL o más para algunas muestras alcalinas o altamente tamponadas).

Después de acidificar la muestra, preferiblemente guárdela en un refrigerador a aproximadamente $4 \pm 2^\circ\text{C}$ para evitar cambios en el volumen debido a la evaporación. Bajo estas condiciones, las muestras con concentraciones de metal de varios miligramos por litro son estables por hasta 6 meses. Para niveles de microgramos por litro de metal, analice las muestras tan pronto como sea posible después de la recolección de la muestra.

5. MATERIAL Y EQUIPOS

a. **Espectrómetro de absorción atómica:** consiste en una fuente de luz que emite el espectro lineal de un elemento (lámpara de cátodo hueco o lámpara de descarga sin electrodos), un dispositivo para vaporizar la muestra (generalmente una llama), un medio para aislar una línea de absorción (monocromador o filtro y hendidura ajustable), y un detector fotoeléctrico con su equipo de amplificación y medición electrónico asociado.

- b. Digestor Microondas:** El sistema de digestión por microondas se compone de un rotor de alta presión con 10 recipientes para la digestión ácida de las muestras, y así obtener una muestra sin interferencias por alto contenido de sólidos suspendidos y color. Brinda todas las ventajas como: Velocidad, calidad de resultados, reproductibilidad y ausencia de contaminación del ambiente o del laboratorio, superando las reacciones de los sistemas de digestión por microondas tradicionales.
- c. Horno de grafito:** En este sistema, la atomización tiene lugar en un tubo cilíndrico de grafito abierto en ambos extremos y que tiene un orificio central para la introducción de la muestra mediante un inyector automático. El tubo tiene unos 2,5 cm de largo y un diámetro interno algo menor a 1 cm (existen por supuesto aparatos de dimensiones distintas). Este tubo intercambiable se ajusta perfectamente a un par de contactos eléctricos que se ubican en los dos extremos del mismo. Estos contactos se mantienen dentro de un módulo refrigerado por agua. Dos corrientes de gas inerte circulan por este módulo: una corriente externa que evita la entrada de aire exterior y permite que dentro del tubo se alcance la atomización de la muestra y una corriente interna que fluye por entre los dos extremos del tubo y sale por el orificio central del compartimiento de muestra. Esta corriente no sólo elimina el aire sino que sirve también para desalojar los vapores generados a partir de la matriz de la muestra durantelas dos primeras etapas de calentamiento.
- d. Lectura:** la mayoría de los instrumentos están equipados con un mecanismo de lectura de medidor digital o nulo. La mayoría de los instrumentos modernos están equipados con microprocesadores o computadoras de control independientes capaces de integrar señales de absorción en el tiempo y linealizar la curva de calibración en altas concentraciones.
- e. Lámparas:** utilice una lámpara de cátodo hueco o una lámpara de descarga sin electrodo (EDL). Use una lámpara para cada elemento que se mide. Las lámparas de cátodo hueco de elementos múltiples generalmente proporcionan una sensibilidad más baja que las lámparas de un solo elemento. Los EDL tardan más en calentarse y estabilizarse.
- f. Ventilación:** Coloque un respiradero a unos 15 a 30 cm por encima del quemador para eliminar los humos y los vapores de la llama. Esta precaución protege al personal de laboratorio de los vapores tóxicos, protege el instrumento de los vapores corrosivos y evita la estabilidad de la llama del rey afectado por las corrientes de aire ambiente. Es deseable un amortiguador o un soplador de velocidad variable para modular el flujo de aire y evitar la perturbación de la llama. Seleccione el tamaño del soplador para proporcionar el flujo de aire recomendado por el fabricante del instrumento. En ubicaciones de laboratorio con partículas contaminantes del aire, use instalaciones de laboratorio limpias.



Imagen 1. Enfriador de agua
Thermo Scientific ICE 3000.

Imagen 2. Espectrómetro A.A. Thermo
Scientific ICE 3000.



Imagen 3. Módulo de suministro de argón.



Imagen 4. automuestreador



Imagen 5. Lámpara de cátodo hueco.



Imagen 6. Digestor Microondas Milestone.

6. REACTIVOS

- Blanco de Reactivos: agua destilada y/o de ósmosis inversa. Use agua sin metal para preparar todos los reactivos y estándares de calibración y como agua de dilución. Siempre revise el agua desionizada o destilada para determinar si el elemento de interés está presente en pequeñas cantidades. (Nota: si el agua de la fuente contiene Hg u otros metales volátiles, el agua

individual o redestilada puede no ser adecuada para el análisis de trazas debido a que estos metales se destilan con el agua destilada. En tales casos, use agua hirviendo para preparar agua libre de metales).

- Solución madre certificada 1000 mg Pb/L. Fuente 1.
- Solución madre certificada 1000 mg Pb/L. Fuente 2.
- Solución intermedia 1000 ug Pb/L.
- Estándares de trabajo: 5, 10, 20, 30, 40 y 50 μ g Pb/L elaborado a partir de la primera fuente.
- Estándar de verificación de la calibración inicial: 20 ug Pb/L al 10% HNO₃ 65% (v/v) elaborado a partir de la segunda fuente.
- Modificador de matriz: Nitrato de Magnesio 5000 mg/L y Fosfato de Amonio 5000 mg/L.
- Ácido nítrico 65%.
- Argón grado 5.0.
- Horno de grafito: tipo normal.

PREPARACIÓN DE REACTIVOS

- Estándar 1000 μ g Pb/L: tomar 0.1 mL de la solución madre de primera fuente y llevar a un balón aforadode 100 mL parcialmente lleno de agua desionizada, luego adicionar 1 mL de ácido nítrico 65% y completar al aforo.
- A partir del estándar de 1000 μ g Pb/L, realizar los estándares de la curva y de adición agregando a cada uno de ellos 5 mL de ácido nítrico 65% antes de aforarcon agua desionizada a 50 mL.

7. PROCEDIMIENTO

Digestión de la muestra: Digestar la muestra mediante digestión cerrada en el equipo Ethos One (Milestone). Para ello, tome 45 ml de muestra, adiciónela en un vaso de digestión y agregue 5 ml de ácido nítrico concentrado, selle el vaso y digeste teniendo como referencia la EPA 3015 y las recomendaciones del fabricante del equipo, método HPR-EN-14 del SK-10 High Pressure Rotor Milestone Application Book.

Estándares de control y el blanco de reactivo se digestan en el Ethos One: Se preparan en balones de 50 mL, se adiciona la cantidad de estándar de adición correspondiente a la

concentración requerida y se adiciona en cada uno de ellos 5 mL de ácido nítrico 65% antes de aforar con agua desionizada. Se digestan los 50 ml completos del balón.

Control de la digestión: Es necesario que antes y después de la digestión se pesen todos los vasos con las muestras, blanco y estándares de control a procesar con el propósito de verificar que no se presentan perdidas de la muestra en el proceso. La diferencia del peso neto antes y después de la digestión no debe haber decrecido el 10%. De lo contrario se descarta la muestra. Los datos antes y después de la digestión se anota en el registro “R-7.4-35”. Filtrar la muestra después de la digestión si es necesario usando papel filtro.

$$\frac{[(B-A) - (C-A)]}{(B-A)} \times 100 > 10\% \text{ (1% for multilayer vessels)}$$

Donde:

A = peso del vaso vacío.

B = peso inicial del vaso con la muestra más el ácido antes de la digestión.

C = peso final del vaso con la muestra más el ácido después de la digestión.

Las muestras incoloras y transparentes (principalmente agua potable) que tienen una turbidez < 1 NTU, sin olor y de fase única pueden analizarse directamente mediante espectroscopia de absorción atómica (llama o vaporización electrotérmica) o espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (emisión atómica o espectrometría de masas) para metales totales sin digestión.

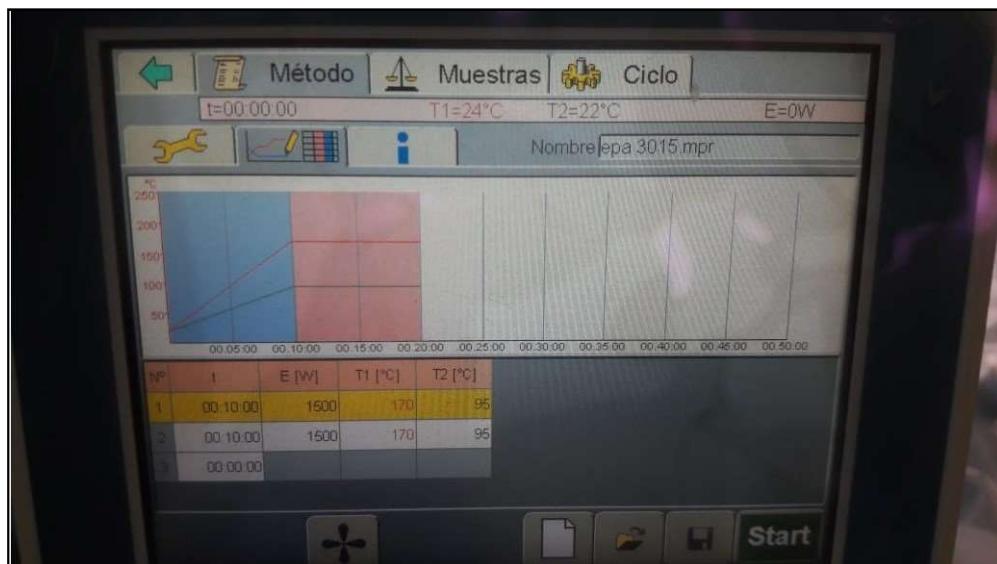


Imagen 7. Condiciones de digestión metales totales

Análisis: En general, proceda de acuerdo con lo siguiente: Instale una lámpara de cátodo hueco para el plomo en el instrumento. Encienda el enfriador de agua, el módulo de suministro de argón y el equipo, aplique a la lámpara de cátodo hueco la corriente sugerida por el fabricante, y deje que el instrumento se caliente hasta que la fuente de energía se estabilice,

generalmente entre 10 y 20 minutos. Reajuste la corriente según sea necesario después del calentamiento. Alinee la lámpara de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Con la plataforma para el horno sin instalar, desactive la opción de corrección de fondo por lámpara de deuterio en la pestaña de “espectrómetro” en la ventana de “método”, pulsar aplicar y luego pulsar configuración de óptica. Después de confirmar que la absorbancia haya llegado cercana a cero, pulsar en “acciones”, “llama” y dar la opción de “apagar mechero”. Colocar la plataforma para el horno en el espectrómetro y atornillarla de la parte trasera hasta que la absorbancia llegue a un máximo de 0.2, bajar lo más que se pueda usando también los tornillos auxiliares laterales de la plataforma. Luego se activa

la opción de corrección de fondo por lámpara de deuterio y se configura de nuevo la óptica. Así queda listo para establecer las condiciones de trabajo analítico.

Purgue el autosampler de manera frecuente, limpia por quemadas el horno al menos 2 veces antes de usarlo.

Consulte frecuentemente datos en determinaciones anteriores del mismo elemento, para verificar la consistencia de la configuración del instrumento y el envejecimiento de la lámpara y el estándar de cátodo hueco.

La mayoría de los pasos anteriores son ejecutados de forma automática por el software del equipo.

Nota: después de una muestra contaminada, limpiar el tubo.

La configuración de trabajo es la siguiente:

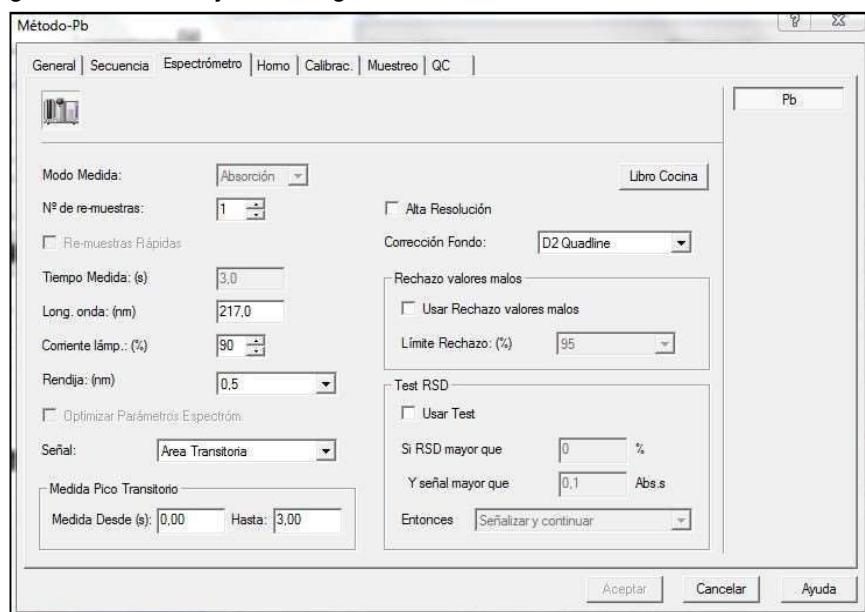


Imagen 8. Condiciones del espectro –Pb.

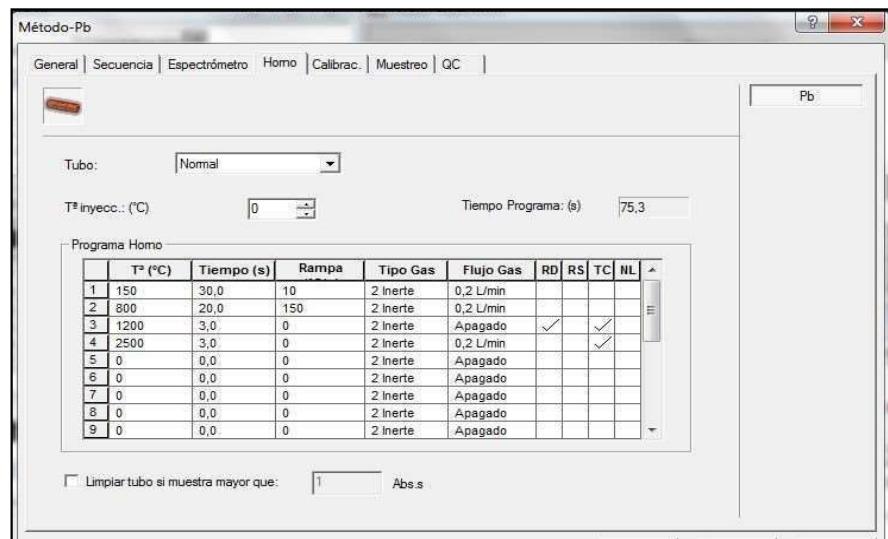


Imagen 9. Condiciones del Horno – Pb.

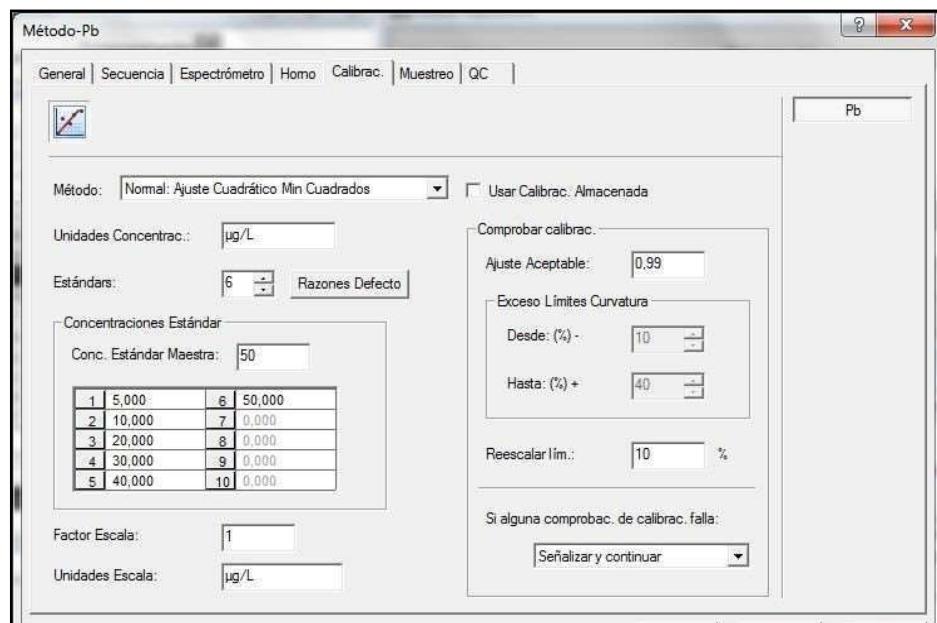


Imagen 10. Condiciones de la calibración - Pb.

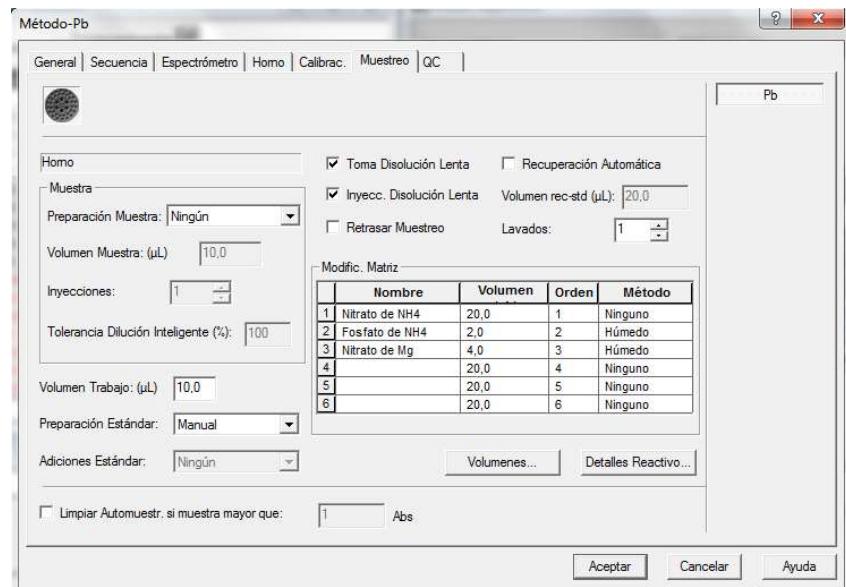
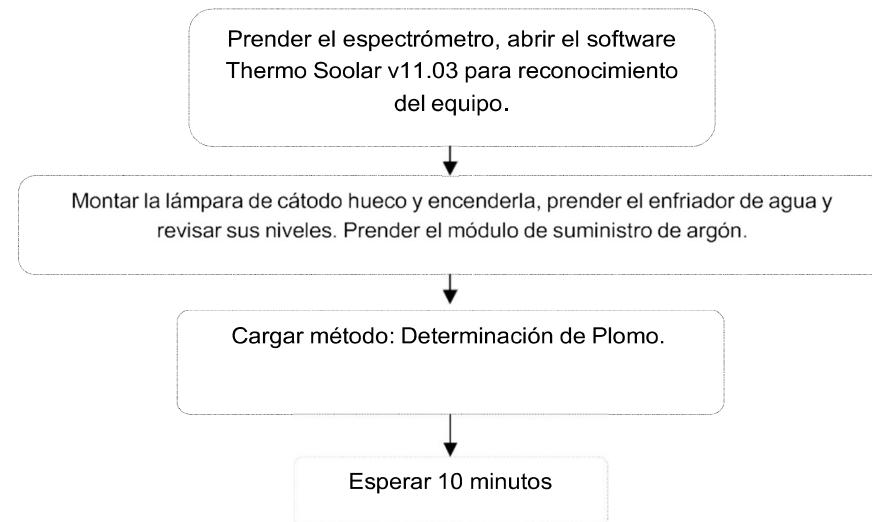
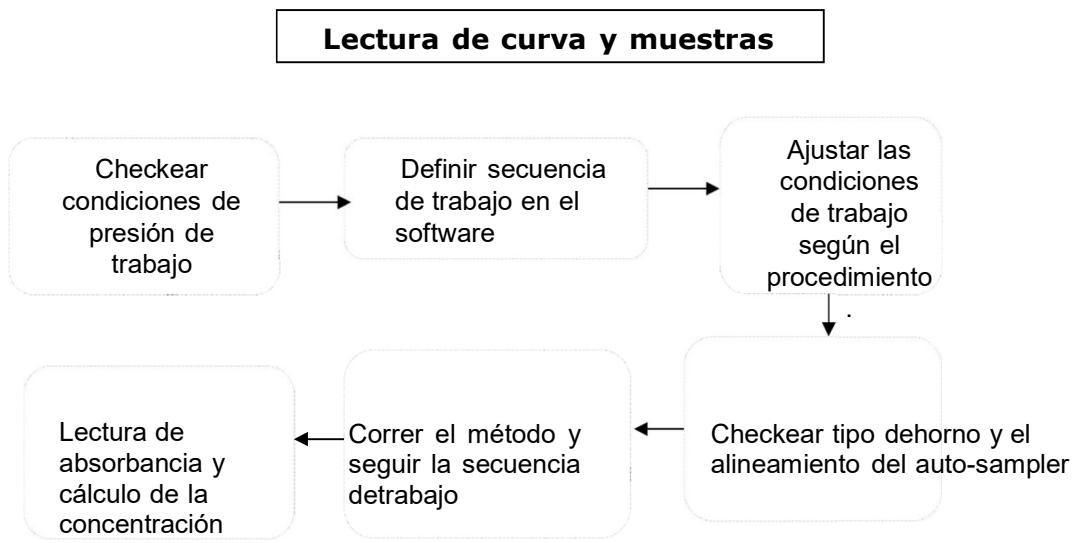


Imagen 11. Condiciones del muestreo- Pb.

ALGORITMOS

Encendido del equipo





8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

Se utiliza el software Thermo Soolar v11.03 para el cálculo de los resultados, el cual incluye diferentes tipos de regresiones lineales, factores de dilución, alertas de desviaciones de puntos de calibración y corrección por blancos.

Se define trabajar con ajuste cuadrático por mínimos cuadrados, y se realiza una curva de calibración de 0, 5, 10, 20, 30, 40 y 50 µg Pb/L.

Se acepta un $R \geq 0.995$ para regresiones lineales, $R \geq 0.99$ para regresiones cuadráticas y límites de curvatura de -10% a +40% para regresión de curva segmentada, de lo contrario se debe repetir el análisis.

Para el cálculo de las muestras digestadas se debe multiplicar por el factor 1,11.

Se puede utilizar el método de adiciones estándar para muestras que obtengan una recuperación < 85%. Realice los ensayos de adición estándar por duplicado o hasta que se establezca una reproducibilidad $\leq 10\%$ en RPD o coeficiente de variación.

Preferiblemente se grafica área vs concentración.

Los resultados se guardan en una carpeta llamada "Resultados A.A" la cual se encuentra en el escritorio del computador que controla el equipo ubicado en el área fría de fisicoquímica.

9. SEGUIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD

Según capítulo 3020 B del Standard Methods Ed 24.

Compare cada punto de calibración con la curva y vuelva a calcular su concentración. Si los valores recalcados no están dentro de los criterios de aceptación del método, hasta el doble del MRL \pm 50%; entre 3 y 5 veces el MRL \pm 20%; o más de 5 veces el MRL \pm 10%, identifique la fuente de cualquier valor atípico(s) y corrija antes de la cuantificación de la muestra. Dejar registro de la revisión, en el registro electrónico llamado plantilla cálculos residuales “R-7.7-40”

Cada lote o cada 20 muestras se debe realizar y dejar registro de lo siguiente:

- Digestar y analizar un blanco, realizar una acción correctiva si su resultado es \geq a la mitad del límite de cuantificación.
- Digestar y analizar un patrón equivalente al MRL (5 ug Pb/L) para aguas potables, superficiales, subterráneas y residuales. % Error aceptado \leq 50%.
- Digestar y analizar un estándar de 20 ug Pb/L preparado a partir de un estándar de segunda fuente para la verificación de la calibración inicial. Error aceptado \leq 10%. Si no cumple el criterio, determine la causa del error, tome medidas correctivas y vuelva a verificar la calibración. Si la reverificación es aprobada, continúe con los análisis; de lo contrario, repita la calibración inicial.
- Digestar y analizar las muestras.
- Digestar y analizar una muestra enriquecida por duplicado con 25 ug Pb/L. Intervalo de porcentaje de recuperación aceptado 85-115%. RPD \leq 20%.

NOTA: Si la recuperación de cualquiera de dichos analitos cae fuera del rango de \pm 15% de la cantidad enriquecida, y se demuestra que el rendimiento del laboratorio para ese analito está en control, entonces tomar medidas correctivas para rectificar el efecto de la matriz, usar otro método como el método de adición estándar. El resultado para ese analito en la muestra no fortificada se etiqueta como sospechoso/matriz para informar al usuario de los datos que los resultados son sospechosos debido a los efectos de la matriz.

10. MANTENIMIENTO

- La purga constante del autosampler es indispensable para mantenerlo limpio y sin taponamientos.

- Los espejos laterales de la cámara del horno de grafito deben revisarse y limpiarse de manera frecuente con isopropanol.

11. BIBLIOGRAFÍA

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. In: Lipps Wc, Braunt-Howland Eb, Baxter Te. Eds. Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 24th Ed. Washington Dc: APHA PRESS;2023. Metales por electrotérmica, Sección SM 3113 B.

12. CONTROL DE CAMBIOS

| Fecha | Resolución | Versión | Detalle |
|--------------|-------------------|----------------|---|
| 18/07/2020 | 300-03-10-23-0792 | 01 | Aprobación inicial con código y nombre D-7.2-64: Determinación de plomo total por espectrometría de absorción atómica electrotérmica, 3030 K - 3113 B SM |
| 16/11/2021 | 300-03-10-23-2356 | 02 | Debido a la capacidad del digestor, se condiciona que por cada lote se digesta: Bk, Std 20 ppb y las muestras, comoreferente mínimo de control de calidad según 3030 K y 3113 B. |
| 18/01/2022 | 300-03-10-23-2981 | 03 | Se detalla en el numeral 11 "Seguimiento y Control de Calidad", que en la evaluación de LFB y MFL se debe enriquecer el blanco y la muestra antes de la digestión. |
| 24/11/2023 | 300-03-10-23-2554 | 04 | Se ajusta los controles de calidad en cuanto a la digestión y su registro de datos, además del uso del estándar de segunda fuente según el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA – AWWA – WEF. Ed. 24 de 2022. |
| 09/07/2025 | 100-03-10-23-1338 | 05 | Se corrige el año de edición de la versión 24 del standard methods. |

Última línea-----última línea-----última línea