

	<b>DETERMINACIÓN DE COBRE TOTAL POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN LLAMA, AIRE-ACETILENO SM 3030 B, K – 3111 B.</b>	
	Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá	
	Código: D-7.2-66	Versión: 03
	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 cobre disuelto o total en aguas, usando un espectrómetro de absorción atómica a una longitud de onda de 324.8 nm y flujo de llama con aplicación de aire-acetileno como mezcla para la combustión.

## 2. ALCANCE

Este método analítico para la determinación mediante espectrometría de absorción atómica de Cobre Total (Cu - total) es aplicable para las matrices: Potable, Superficial, Residual, Subterránea y Marina, en concentraciones a partir del MRL (definido experimentalmente) en adelante, teniendo en cuenta como rango de trabajo lineal concentraciones entre 0.05 mg/L y 1.0 mg/L.

## 3. FUNDAMENTOS DEL MÉTODO

### 3.1 Principio

En la espectrometría de absorción atómica de llama, una muestra se aspira en una llama y se atomiza. Un haz de luz se dirige a través de la llama, en un monocromador, y en un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la llama. Para algunos metales, la absorción atómica muestra una sensibilidad superior a la emisión de llama. Debido a que cada metal tiene su propia longitud de onda de absorción característica, se utiliza una lámpara fuente compuesta de ese elemento: esto hace que el método esté relativamente libre de interferencias espectrales o de radiación. La cantidad de energía en la longitud de onda característica absorbida en la llama es proporcional a la concentración del elemento en la muestra en un rango de concentración limitado. La mayoría de los instrumentos de absorción atómica también están equipados para funcionar en modo de emisión, lo que puede proporcionar una mejor linealidad para algunos elementos.

### 3.2 Interferencias

a. Interferencias químicas: muchos metales se pueden determinar por aspiración directa de la muestra en una llama de aire-acetileno. El tipo de interferencia más

problemático se denomina "químico" y es el resultado de la falta de absorción de los átomos unidos en una combinación molecular en la llama. Esto puede ocurrir cuando la llama no está lo suficientemente caliente para disociar las moléculas o cuando el átomo disociado se oxida inmediatamente a un compuesto que no se disociará más a la temperatura de la llama. Tales interferencias se pueden reducir o eliminar agregando elementos o compuestos específicos a la solución de muestra.

b. Corrección de fondo: La absorción molecular y la dispersión de la luz causada por las partículas sólidas en la llama pueden causar valores de absorción sorpresivamente altos que dan como resultado errores positivos. Cuando ocurren tales fenómenos, use la corrección de fondo para obtener valores precisos.

## **Precauciones Generales**

### **Fuentes de contaminación**

Evite la introducción de metales contaminantes desde contenedores, agua destañada o filtros de membrana. Algunas tapas de plástico o forros de tapas pueden introducir contaminación de metales; por ejemplo, se ha encontrado zinc en tapones roscados de tipo baquelita negra, así como en muchos productos de caucho y plástico, y se ha encontrado cadmio en las puntas de las pipetas de plástico. El plomo es un contaminante ubicuo en el aire y el polvo urbanos.

### **Eliminación de contaminantes**

Limpie completamente los recipientes de muestra con una solución de detergente no iónico sin metal, enjuague con agua del grifo, remoje en ácido y luego enjuague con agua sin metal. Para materiales de cuarzo, TFE o vidrio, use 1+1 HNO<sub>3</sub>, 1+1 HCl o agua regia (3 partes de HCl concentrado + 1 parte de HNO<sub>3</sub> concentrado) para remojar. Para material plástico, use 1+1 HNO<sub>3</sub> o 1+1 HCl. Las condiciones de remojo confiables son 24 horas a 70°C. Se pueden usar sustitutos libres de cromo o ácido crómico para eliminar los depósitos orgánicos de los recipientes, pero enjuague los recipientes a fondo con agua para eliminar los rastros de cromo.

## **4. TOMA DE MUESTRA Y ALMACENAMIENTO**

Si se requiere determinar manganeso total, entonces tomar la muestra y pasar a la acidificación, en caso de ser disuelto, filtrar la alícuota de la muestra con disco de 0.45 µm para eliminar los sólidos suspendidos presentes. Se debe evitar introducir errores serios durante el muestreo y almacenamiento debido a la contaminación del dispositivo de muestreo, la falta de eliminación de residuos de muestras previas del contenedor de muestra y la pérdida de metales por adsorción y/o precipitación en el contenedor de muestra causada por la falta de acidificación de la muestra.

Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá		
D-7.2-66	Versión: 03	Página: 2 de 15

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 ( $\text{HNO}_3$ ) a  $\text{pH} < 2$ . Filtre las muestras de metales disueltos antes de conservarlas. Por lo general, 1,5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado/L muestra (o 3 mL 1+1  $\text{HNO}_3$ /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 para algunas muestras alcalinas o altamente tamponadas). Preferiblemente use ácido de alta pureza disponible comercialmente.

Después de acidificar la muestra, preferiblemente guárdela en un refrigerador a aproximadamente  $4^\circ\text{C}$  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. INSTRUMENTAL 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. Quemador:** el tipo más común de quemador es una premezcla, que introduce la pulverización en una cámara de condensación para eliminar grandes gotas. El quemador puede estar equipado con una cabeza convencional que contiene una sola ranura: una cabeza de Boling de tres ranuras, que puede preferirse para la aspiración directa con una llama de aire-acetileno; o una cabeza especial para usar con óxido nítrico y acetileno.

**c. Zona de 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.

**d. 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.

**e. Válvulas Reductoras de Presión:** mantenga el suministro de combustible y oxidante a presiones algo mayores que la presión de operación controlada del instrumento mediante el uso de válvulas reductoras adecuadas. Use una válvula reductora separada para cada gas.

**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.

**g. Digestor Microondas – Ethos One:** consiste en una cámara hermética en la cual se incluyen en recipientes especialmente separados y sellados, los estándares y las muestras a digerir previo a la determinación del metal total. Allí, dependiendo de la matriz a procesar se especifica la rampa de temperatura y la presión a aplicar, de acuerdo a lo especificado en el libro de manejo – SK-10 High Pressure Rotor Milestone Application Book. (*Imagen 5.*)

Para las matrices subterránea, superficial, potable, marina y residual se utiliza el método HPR-EN-14 US EPA METHOD 3015.

**Nota:** las aguas residuales pueden requerir dilución de acuerdo a su carga orgánica.



***Imagen 1. Quemador.***



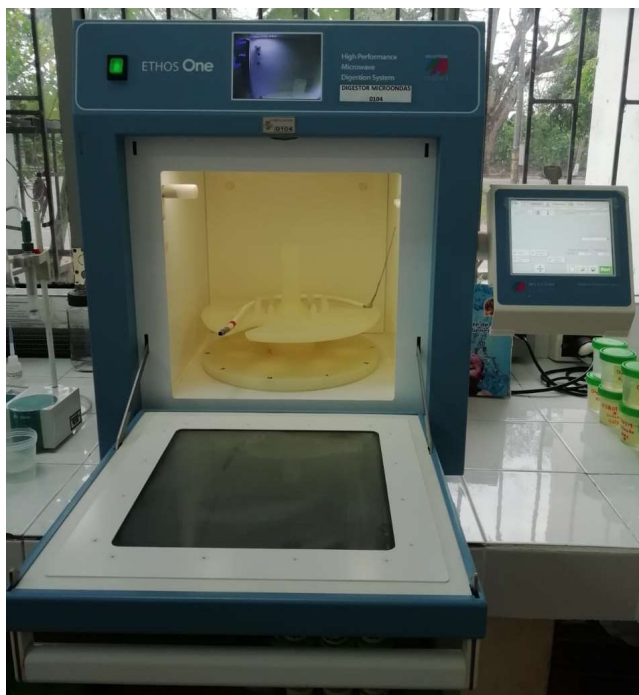
***Imagen 2. Espectrómetro A.A. Thermo Scientific ICE 3000.***



**Imagen 3. Trampa de agua.**



**Imagen 4. Lámpara de cátodo hueco.**



*Imagen 5. Digestor Microondas – Ethos One.*

## 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 redistilada 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 Cu/L. Fuente 1.
- Solución madre certificada 1000 mg Cu/L. Fuente 2.
- Estándar de verificación de la calibración inicial: 0.5 mg Cu/L al 10% HNO<sub>3</sub> 65% (v/v) elaborado a partir de la segunda fuente.
- Solución intermedia 10 mg Cu/L a 1% HNO<sub>3</sub> 65% (v/v).
- Estándares de trabajo: 0.05, 0.1, 0.5 y 1 mg Cu/L a 10% HNO<sub>3</sub> 65% (v/v) elaborado a partir de la primera fuente.

- Estándar de optimización: 3.5 mg Cu/L a 1% HNO<sub>3</sub> 65% (v/v).
- Ácido nítrico 65%.
- Aire, limpiado y secado a través de un filtro adecuado para eliminar el aceite, agua y otras sustancias extrañas. La fuente puede ser un compresor o gas embotellado comercialmente.
- Acetileno, grado comercial estándar. Se debe evitar que la acetona, que siempre está presente en los cilindros de acetileno, ingrese y dañe la cabeza del quemador al reemplazar un cilindro cuando su presión ha disminuido a 689 kPa (**100 psi**) de acetileno.

**PRECAUCIÓN:** El gas acetileno representa un riesgo de explosión en el laboratorio. Siga las instrucciones del fabricante del instrumento en la plomería y el uso de este gas. No permita que el gas entre en contacto con cobre, latón con > 65% de cobre, plata o mercurio líquido; no use tubos, reguladores o accesorios de cobre o latón con > 65% de contenido de cobre.

## PREPARACIÓN DE REACTIVOS

- Estándar 10 mg Cu/L: tomar 1 mL de la solución madre de la primera fuente y llevar a un balón aforado de 100 mL parcialmente lleno de agua desionizada, luego adicionar 1 mL de ácido nítrico 65% y completar al aforo.
- A partir del estándar de 10 mg Cu/L, realizar los estándares de la curva y de optimización adicionando en cada uno de ellos 10 mL de ácido nítrico 65% antes de aforar:

Estándares de trabajo	Volumen de estándar de adición (mL)	Volumen final de aforo (mL)
Estándar 0,05 mg Cu/L	0,5	100
Estándar 0,1 mg Cu/L	1	100
Estándar 0,5 mg Cu/L	5	100
Estándar 1 mg Cu/L	10	100

## 7. PROCEDIMIENTO

**Digestión de la muestra:** Si se requiere cobre disuelto, no se realiza la digestión de la muestra. Para cobre total, se realiza la digestión de la muestra, la muestra adicionada y el control así: 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.

En general, proceda de acuerdo con lo siguiente:

- 1) En general, proceda de acuerdo con lo siguiente: Instale una lámpara de cátodo hueco para el hierro en el instrumento y ajuste el dial de longitud de onda a 324.8 nm. Establezca el ancho de ranura de acuerdo con la configuración sugerida por el fabricante para el elemento que se mide.
- 2) Encienda el instrumento, 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. Instale el cabezal del quemador de 5 cm y ajuste la posición del cabezal del quemador.

- 3) Encienda el aire y ajuste la velocidad de flujo a la especificada por el fabricante para brindar la máxima sensibilidad para el metal que se mide.
- 4) Encienda el acetileno, ajuste la velocidad de flujo al valor especificado y encienda la llama. Deje que la llama se estabilice durante unos minutos.
- 5) Aspirar un blanco que consiste en agua desionizada que contiene la misma concentración de ácido en estándares y muestras, para el cero del instrumento.
- 6) aspire una solución estándar de 3.5 mg Cu/L y ajuste la tasa de aspiración del nebulizador para obtener la máxima sensibilidad. Esto también permitirá ajuste del quemador tanto vertical como horizontalmente para obtener la máxima respuesta. Cuando es vertical, se toma la opción que el equipo lo realice de manera automática.
- 7) Aspirar el blanco nuevamente y volver a cero el instrumento.

**NOTA:** Consulte frecuentemente datos en determinaciones posteriores del mismo elemento para verificar la consistencia de la configuración del instrumento y el envejecimiento de la lámpara y el estándar de cátodo hueco. El instrumento ahora está listo para operar.

Cuando finalicen los análisis, proceda de la siguiente manera:

- 1) Apague la llama.
- 2) Apague la lámpara de cátodo hueco.
- 3) Cierre el alimentador de acetileno.
- 4) Apague la fuente de aire (bomba).
- 5) Apague el extractor.

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

La configuración de trabajo es la siguiente:

Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá		
D-7.2-66	Versión: 03	Página: 10 de 15

Método-Cu

General | Secuencia | Espectrómetro | Llama | Calibrac. | QC

Cu

Modo Medida: **Absorción**

Nº de re-muestras: 3

☒ Re-muestras Rápidas

Tiempo Medida: (s) 4,0

Long. onda: (nm) 324,8

Corriente lámp.: (%) 75

Rendija: (nm) 0,5

☐ Optimizar Parámetros Espectróm.

Señal: Continuo

Medida Pico Transitorio

Medida Desde (s): 0,00 Hasta: 4,00

☐ Alta Resolución

Corrección Fondo: D2 Quadline

Rechazo valores malos

☐ Usar Rechazo valores malos

Límite Rechazo: (%) 95

Test RSD

☐ Usar Test

Si RSD mayor que 0 %

Y señal mayor que 0,1 Abs

Entonces Señalizar y continuar

Libro Cocina

**Imagen 6.** Condiciones del espectro

Método-Cu

General | Secuencia | Espectrómetro | Llama | Calibrac. | QC

Cu

Llama

Tipo Llama: **Aire-Acetileno**

Flujo Combustible: (L/min) 1,1

☐ Optim. Flujo Combustible

☐ Oxidante Auxiliar

Estabilización

Tiempo Estabiliz. Mechero: (min) 0

Tiempo Toma Nebuliz.: (s) 4

Altura Mechero

Altura Mechero: 7,0

☐ Optimiz. Altura Mechero

**Imagen 7.** Condiciones de la llama.

Método-Cu

General | Secuencia | Espectrómetro | Uama | Calibrac. | QC

Método: **Normal, Ajuste Lineal Min Cuadrados** ☐ Usar Calibrac. Almacenada

Unidades Concentrac.: mg/L

Estándars: 4 ☐ Razones Defecto

Concentraciones Estándar

Conc. Estándar Maestra: 3,5

1	0,050	6	0,000
2	0,100	7	0,000
3	0,500	8	0,000
4	1,000	9	0,000
5	0,000	10	0,000

Factor Escala: 1

Unidades Escala: mg/L

Comprobar calibrac.

Ajuste Aceptable: 0,99

Exceso Límites Curvatura

Desde: (%) - 10

Hasta: (%) + 40

Reescalar lím.: 10 %

Si alguna comprobac. de calibrac. falla:

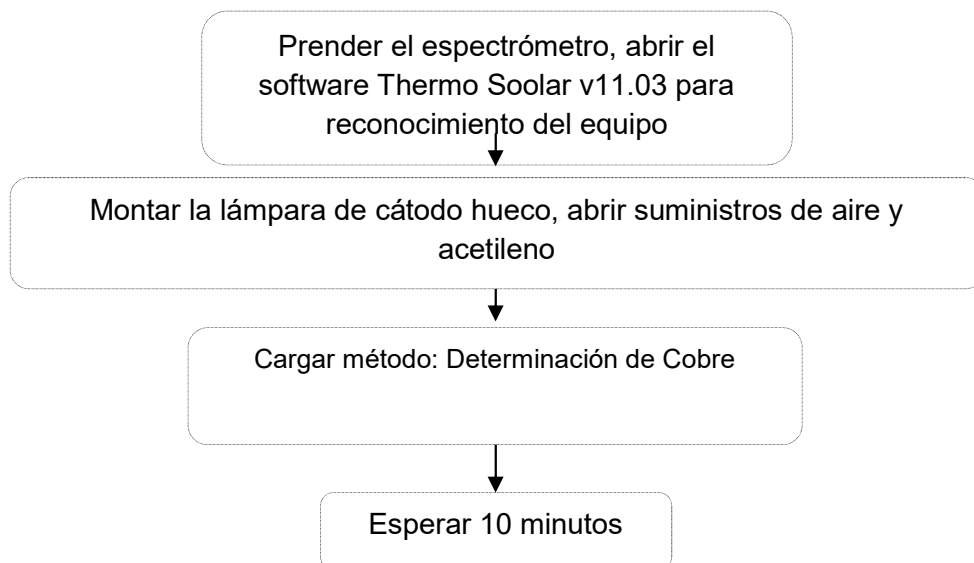
Señalizar y continuar

Aplicar Cancelar Ayuda

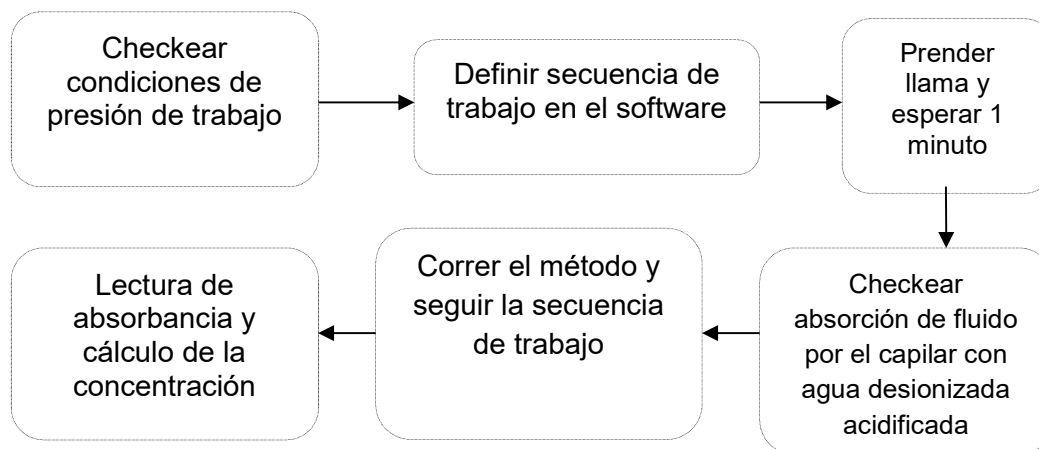
**Imagen 8.** Condiciones de la curva de calibración.

## ALGORITMOS

### Encendido del equipo



## Lectura de curva y muestras



## 8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

Se utiliza el software Thermo Soolar v11.03 para la adquisición, almacenamiento y 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 realiza una curva de calibración de 0, 0.05, 0.1, 0.5, 1 mg Cu/L para aguas superficiales, subterráneas, potables y residuales.

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.

Los resultados se guardan en una carpeta llamada "Resultados A.A" la cual se encuentra en el escritorio del computador placa 0582 ubicado en el área fría de fisicoquímica.

## 9. SEGUIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD

Según capítulo 3020 B del Standard Methods Ed 24.

Corporación para el Desarrollo Sostenible del Urabá		
D-7.2-66	Versión: 03	Página: 13 de 15

Compare cada punto de calibración con la curva y vuelva a calcular su concentración. Si los valores recalculados 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:

- Analizar un blanco digestado, realizar una acción correctiva si su resultado es  $\geq$  a la mitad del límite de cuantificación.
- Analizar un patrón digestado de 0,05 mg Cu/L. % Error aceptado  $\leq 50\%$ .
- Analizar un estándar digestado de 0.5 mg Cu/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. RPD  $\leq 20\%$ .
- Digestar y analizar una muestra por duplicado enriquecida con 0,5 mg Cu/L. % 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 limpieza del quemador es de mucha importancia para obtener una llama uniforme y reproducible.
- La limpieza del capilar con agua desionizada acidificada evita taponamientos por material orgánico que pueda estar presente.

- La trampa de agua del suministro de aire se debe purgar siempre antes de uso.

## 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
16/11/2021	300-03-10-23-2356	01	Aprobación inicial con código y nombre D-7.2-66: DETERMINACIÓN DE COBRE TOTAL POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN LLAMA, AIRE-ACETILENO SM 3030 B, K – 3111 B.
24/11/2023	300-03-10-23-2554	02	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	03	Se corrige el año de edición de la versión 24 del standard methods.

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