

Cuantificación de metales pesados en aguas de minas, mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica por plasma inductivamente acoplado (icp-oes)

Quantification of heavy metals in mine waters, by the spectrometry technique of optical emission by plasma inductively coupled (icp-oes)

Orozco, I.¹
Lara, R.¹
Quiroga, V.¹
Villafañe, G.²

¹UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan – Argentina.

²CONICET-BECARIO - UNSJ-Facultad de Ing.-Instituto de Investigaciones Mineras, Av. Libertador Gral. San Martín 1109 (O) CP: 5400, San Juan – Argentina.

iorozco@unsj.edu.ar



RESUMEN

La creciente actividad minera en Argentina ha generado conciencia ambiental durante el desempeño de esta actividad, con un desarrollo sostenible y con normativa existente como base de toda política ambiental. Entonces, la determinación de contenidos anómalos de metales o metaloides pesados es aún materia de debate (por ejemplo Cu o Mo) o reconocida, en pocos casos, como los del As, Cd, Hg, Pb y el Cr ⁽⁺⁶⁾. Debido a la creciente concientización en el aspecto esencial de la gestión ambiental, ya sea en el campo de la actividad pública como privada, surge la necesidad de obtener un mejor rendimiento de los medios disponibles, para controlar fuentes de posibles contaminaciones ambientales.

El presente trabajo describe la optimización de un método de ensayo, que se utiliza para la determinación y cuantificación de metales, tales como: manganeso, cromo, molibdeno, cobre y plomo; mediante la técnica instrumental analítica de ICP-OES. Esta técnica se fundamenta en el control y optimización de parámetros instrumentales, estudios de interferencias espectrales, selectividad, linealidad de la calibración, estudios de la precisión y estudios de veracidad. Esta técnica, se aplica a muestras de aguas, recolectadas en las zonas del Jáchal y río San Juan, analizando si estos cursos de aguas presentan en sus composiciones los metales pesados citados anteriormente.

Palabras Clave: metales pesados, agua, cuantificación, ICP-OES.

ABSTRACT

The growing mining activity in Argentina has generated environmental awareness during the performance of this activity, with sustainable development and with existing regulations as the basis of any environmental policy. Then, the determination of anomalous contents of heavy metals or metalloids is still a matter of debate (for example Cu or Mo) or recognized, in a few cases, such as the As, Cd, Hg, Pb and Cr ⁽⁺⁶⁾.

Due to the growing awareness of the essential aspect of environmental management, whether in the field of public or private activity, there is a need to obtain a better performance of the available means, in order to control sources of possible environmental contamination.

The present work describes the optimization of a test method, which is used for the determination and quantification of metals, such as: manganese, chromium, molybdenum, copper and lead; through the analytical instrumental technique of ICP-OES. This technique is based on the control and optimization of instrumental parameters, studies of spectral interferences, selectivity, linearity of the calibration, precision studies and veracity studies. This technique is applied to water samples, collected in the areas of the Jáchal river and San Juan river, analyzing whether these water courses have the heavy metals mentioned above in their compositions.

Keywords: heavy metals, water, quantification, ICP-OES.

INTRODUCCIÓN

La actividad minera en Argentina antecede a su historia y alcanzó un ritmo importante en el siglo XX, seguido en el siglo XXI por el desarrollo de las grandes explotaciones auríferas. Entre los factores que deben ser considerados con especial cuidado, por su efecto en la composición y dispersión de los contaminantes están, la posición de la fuente potencial en la respectiva cuenca hidrográfica, la mineralogía del depósito y el tipo e intensidad de la alteración hidrotermal que afecta a las rocas de su entorno.

Por lo mencionado anteriormente, se plantea la necesidad de lograr una determinación más exacta de los metales pesados en muestras de aguas de procedencia minera, tales como: Cu, Cr, Pb, Mo y Mn, utilizando la técnica de ICP-OES. La Espectrometría de Emisión Óptica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES) se ha convertido en una alternativa dominante para un rápido análisis espectroscópico multielemental. Constituye una técnica analítica perfectamente establecida que ofrece mejores límites de detección para el análisis de elementos traza, amplio rango dinámico lineal, alta precisión, buena exactitud, menor tiempo de análisis y reducción de interferencias químicas [1].

En el presente trabajo, se estudian muestras de procedencia de los ríos Jáchal y San Juan de la provincia de San Juan. Con el objetivo de llevar a cabo la determinación de metales pesados con la cuantificación de valores certeros. Motivo por el cual, se elabora un procedimiento, en el que se contempla el uso de patrones trazables, muestras

dopadas con patrones y control de equipos e instalaciones [2].

PARTE EXPERIMENTAL

Se realizó la determinación más exacta de los metales pesados tales como Cu, Cr, Pb, Mo y Mn de muestras de aguas, mediante técnicas de ICP-OES. Debido a que se obtuvo valores trazas en sus concentraciones, se debió alcanzar las óptimas condiciones operaciones del instrumental para la cuantificación de las muestras [3].

Las muestras en estudio, se recolectaron de los cauces de ríos que se encuentran cercanos a yacimientos mineros, no son tomadas en las instalaciones de los yacimientos mineros, propiamente dichos, debido a que el acceso a ellos es bastante restringido.

Reactivos, Soluciones y Equipos. Instrumentación

Las “muestras de aguas” se obtuvieron según se indicó. Las determinaciones se realizaron en un espectrómetro de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente, Perkin Elmer 7100 DV, axial, con detector en estado sólido, nebulizador de flujo cruzado con cámara ciclónica y automuestreador Tipo Perkin Elmer S10.

Los parámetros instrumentales fueron optimizando contemplando aquellas variables críticas que influyen en la señal analítica, entre ellas, el modo de observación que puede ser axial o radial. Se toma siempre la modalidad axial para los elementos trazas y radial, se utiliza para los elementos mayoritarios. Los caudales de los gases de mantenimiento de la descarga, auxiliar y de nebulización, de cuya variación depende la relación señal/fondo utilizada para cuantificar a los analitos, la potencia incidente, los tiempos de lectura y las líneas espectrales. Las condiciones instrumentales relevantes utilizadas se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Óptimas condiciones experimentales

Condiciones	Valores
Modo de observación	Axial
Resolución espectral (nm)	0,5 (a 200 nm)
Potencia (W)	1300
Caudal de Argón (l min-1)	15
Caudal de Argón auxiliar (l min-1)	0,2
Caudal de Argón del nebulizador (l min-1)	0,8
Tiempo de lectura (s)	1-5
Números de replicados	5
Números de repeticiones de cada lectura	5
Caudal de la muestra (l min-1)	1,5
Tiempo de enjuague (s)	15
Equilibrado de la descarga (s)	15

Para la determinación y cuantificación de los elementos citados, se deben estudiar los siguientes parámetros.

Estudios de interferencias espectrales - Selectividad

Las interferencias espectrales de la matriz fueron analizadas mediante el agregado de los distintos interferentes a disoluciones sintéticas que contenían los analitos de interés en diferentes concentraciones [4]. Las diferentes líneas espectrales de los elementos a estudiar fueron las longitudes de onda con las cuales el instrumental analítico cuenta para su cuantificación. Las líneas seleccionadas se tomaron en función de una serie de variables tales como: mayor intensidad y menor número de interferencias, en la Tabla 2 se exponen las distintas líneas espectrales seleccionadas.

Tabla 2. Líneas espectrales seleccionadas.

Elementos	Atómicas/Iónicas	Longitud de onda
Cu	I	327,393
Cr	II	267,716
Mo	II	202,931
Pb	II	220,353
Mn	II	257,610

Las observaciones que se obtuvieron fueron de que la línea espectral de Cu presentaba interferentes tales como Au, Mo, Na y Ca; la de Cr de Re, V, U; la de Mo de Cr, Cd, Fe; la de Pb de Bi, Ni, V. Si bien los interferentes espectrales son muchos el equipo presenta una resolución de 0,5 Picómetros para longitudes de ondas próximos a 200nm, permitió discriminar la mayoría de las interferencias descriptas.

También se debió considerar otros metales interferentes como son Ru, Zr, Os, Hf, Pt, Ce, Se, W, Ta, Nb, Cs; los cuales no se encontraron en las muestras analizadas. Así mismo este tipo de interferencias dejan de presentar relevancia debido a que no muestran considerables valores en sus interferencias. Solo en el caso que las interferencias mencionadas estuviesen presentes en concentraciones promedio, de 50 veces superiores a los analitos en estudio constituirán un considerable problema en la medición de los elementos de interés de este trabajo. Cabe aclarar que concentraciones de esa índole no son comunes en muestras de agua de minas o aguas superficiales como las evaluadas

en este trabajo.

Estudios de la linealidad de la calibración

La calibración del método para los elementos descritos se realizó utilizando materiales de referencia certificados con trazabilidad a NIST Tabla 3.

Tabla 3. Materiales de referencia utilizados para estandarización.

Elementos	Concentración de masa ($\mu\text{g ml}^{-1}$)	Trazabilidad
Cu I	$1,001 \pm 0,002$	NIST-SRM 3114
Cr II	$1,000 \pm 0,002$	NIST-SRM3112 a
Mo II	$1,002 \pm 0,002$	NIST-SRM 3134
Pb II	$1,000 \pm 0,002$	NIST-SRM 3128
Mn II	$1,000 \pm 0,002$	NIST-SRM 3132

A partir de estos estándares se prepararon disoluciones madres de 1 y 10 $\mu\text{g ml}^{-1}$ y con estas se dispusieron a su vez las disoluciones estándares correspondientes a la curva de calibración. Considerando en la preparación las concentraciones de HNO_3 de las disoluciones stock de forma que todos ellos tuvieran idéntica matriz ácida. Los estándares multielementos de calibrado presentaban la siguiente concentración: 0,025; 0,050; 0,10; 0,25 y 0,50 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Es importante destacar que tanto las soluciones madres, el blanco de reactivo como los estándares de calibrados contenían una matriz de concentración de 2-3 % en HNO_3 .

Las curvas de calibrado se obtuvieron a partir de los siete estándares mencionados y un blanco de reactivo, que fueron analizados por quintuplicado por el analista. Obteniéndose de esta forma cinco juegos de curvas de calibrado, se analizaron el conjunto de curvas de calibrado para analizar las desviaciones [4-5].

Estudios de la precisión

Los estudios de precisión del método se realizaron mediante la repetitividad. Se evaluó empleando disoluciones sintéticas de los analitos a los diferentes niveles presentes del control. Se obtuvo diez mediciones independientes de cada uno de los patrones de curva de calibrado y se comprobó su alineación con la ecuación de Horwitz [4].

Estudios de veracidad

La veracidad del método, expresada como sesgo relativo %, fue comprobada mediante el empleo de una muestra de agua ultra pura dopadas artificialmente, preparada de acuerdo a los criterios de concentración que se estipularon mediante la obtención de la mayor trazabilidad posible. De acuerdo a lo requerido, se realizó el acondicionamiento de las muestras, de la siguiente manera; se prepararon muestras trazables identificadas como “Muestra de agua de referencia”, donde, en sendos matraces de 100 ml, se agregó aguas ultra puras, dopadas con concentraciones perfectamente conocidas, con los siguientes analitos: Cu, Cr, Pb, Mo y Mn. Para esto se realizó cinco mediciones independientes del material mencionado durante un tiempo equivalente a una jornada laboral. Para verificar se realizó un análisis de varianza. La ecuación (1) planteada para el análisis del sesgo se basó en el sesgo relativo porcentual, [5].

$$s \% = \frac{|V_v - V_o|}{V_v} * 100 \quad (1)$$

Donde, V_v : valor verdadero, V_o : valor obtenido.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Estudios de interferencias espectrales - selectividad

Como se mencionó anteriormente las líneas espectrales seleccionadas, se encuentran prácticamente libres de interferencias de la matriz e interferencias interelementos. Como las muestras en estudio tienen procedencia minera, es decir su origen son aguas de minas, esto con lleva a considerar que los efectos matriz en las muestras no son un inconveniente para la determinación de cada uno de los analitos. Según bibliografía citada las líneas espectrales interferentes de los elementos interferentes no son inconvenientes en la cuantificación de los analitos. Debido a que la concentración del interferente debe ser 50 veces mayor al analito cuantificado.

Estudios de la linealidad de la calibración

Para cada uno de los analitos Cu, Cr, Mo, Pb y Mn. Se obtuvieron las siguientes curvas de calibrado desarrolladas en las Figuras 1 y 2. Para evaluar la linealidad del método, se utilizó el criterio de aceptación para el coeficiente de determinación se estableció en $R^2 \geq 0.995$,

lo cual implica que el modelo es explicativo en al menos un 99,5 %. En la Figura 1 se observa que el valor obtenido para cada uno de los analitos en estudio es superior al valor propuesto. La respuesta fue la misma para los elementos de Mo, Pb y Mn.

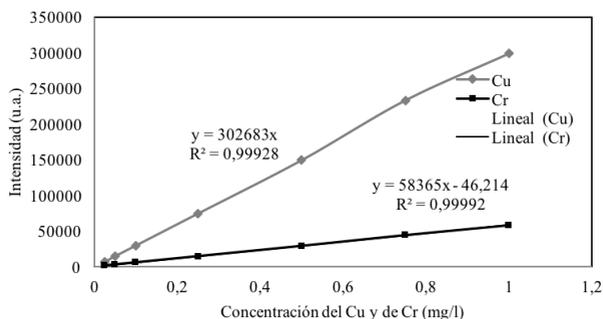


Figura 1. Curva de Calibración de Cu y de Cr

Estudios de la precisión

Para el análisis de la repetibilidad se trabajó con un material de referencia que contenía los analitos de interés a un nivel de 0,100 mg L⁻¹. La repetibilidad expresada como desviación estándar relativa porcentual (DSR % o CV%) varío en el intervalo para cada uno de los analitos 4 % a 9 % para el Cu, 4 % a 11 % para el Cr, 3 % a 7% para el Mo, 2 % a 8 % para para el Pb y 1 % a 4 % para el Mn. En la Figura 2 puede observarse como el DSR% sigue la función de Horwitz.

La función de Horwitz se calcula en función del CV, donde expresa la relación que existe entre las desviación estándar S y la media de las mediciones X, multiplicada por 100, según la ecuación 2.

$$CV_{Horwitz} \% = \frac{S}{X} * 100$$

La ecuación 2 se grafica en la Figura 2, donde se obtiene en condiciones experimentales de reproducibilidad del método. Es por ello que se utiliza como un parámetro experimental importante dado que se Horwitz se aplica para analitos obtenidos experimentalmente.

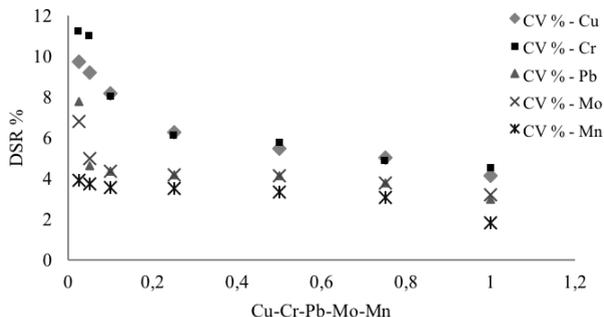


Figura 3. Función de Horwit de Cu

Estudios de veracidad

Para la evaluación de la veracidad, fue comprobada mediante el empleo de una muestra de agua ultra pura dopadas artificialmente, preparada de acuerdo a los criterios de concentración que se estipularon mediante la obtención de la mayor trazabilidad posible. Los resultados se contrastaron con los valores certificados para el cálculo del sesgo porcentual para cada analito, como puede verse en la Tabla 4. Obtenido por un análisis de varianza.

Tabla 4. Valores de concentración de muestras ultrapuras y sesgo porcentual relativos.

Analitos	Concentración en masa (mg L ⁻¹)	Sesgo %	Valor obtenido de la concentración (mg L ⁻¹)
Cu I	0,05	6,00	0,0530
Cr II	0,05	4,00	0,0520
Mo II	0,05	2,00	0,0510
Pb II	0,05	2,00	0,0490
Mn II	0,05	0,20	0,0501

CONCLUSIONES

Se concluyó que, la técnica de cuantificación por medio de ICP-OES dieron resultados muy repetibles y reproducibles para concentraciones trazas de metales pesados como manganeso, cromo, molibdeno, cobre y plomo.

Las intensidades de los analitos son considerablemente altas. Esto

ayuda a la calibración y determinación del analito, ya que disminuye el error y aumenta la precisión en la cuantificación.

Las curvas de calibración obtenidas para bajas concentraciones presentan bajos coeficientes de desviación estándar, para las condiciones óptimas operacionales que se obtuvieron en el equipo instrumental. Logando reproducibilidad y repetitividad del método instrumental para cada uno de los analitos estudiados. La calibración se verificó con el material de referencia, obteniendo bajos resultados en las desviaciones estándares. La obtención en los valores de veracidad, fueron acertados, con el resultados y análisis en los valores del sesgo porcentuales bajo.

Cuando se realizaron los análisis estadísticos de resultados, se obtuvo una importante desviación para bajas concentraciones, demostrados en las gráficas de Horwitz.

Por último la reproducibilidad y repetitividad del método instrumental también fue sensible cuando se analizaron los datos con el coeficiente de Horwitz y análisis de las desviaciones estándares porcentuales.

REFERENCIAS.

1. G. A. De La Fuente. “Caracterización Química Multielemental de Cerámicas Arqueológicas a través de ICP-OES: Una Evaluación de los Métodos de Disolución de Muestras”. 2004.
2. Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. CENAM 2008.
3. Morales G. T., Martínez B. H., López C., Abad E. “Estudio de las interferencias espectrales en el análisis de indicadores geoquímicos de la mineralización de oro”. Revista Cubana de Química. 14. 64-75. 2002.
4. Orozco C. A., Rodríguez M. R. “Uso de la ecuación de Horwitz en Laboratorios de ensayos”. NMX-EC-17025-IMNC-2006.
5. Duffau B. Roja, F. Guerrer I. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos generales sobre la validación de métodos”. Instituto de Salud Pública. 70. 2010.