



Revista Politécnica

ISSN: 1900-2351

ISSN: 2256-5353

rpolitecnica@elpoli.edu.co

Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid
Colombia

Sarmiento Gamero, María Fernanda; Ramos Contreras, Carlos
Daniel; Flórez Pérez, Sofía Lorena; Molina Pérez, Francisco José
DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA: VALIDACIÓN
Revista Politécnica, vol. 17, núm. 34, 2021, Julio-Diciembre, pp. 153-169
Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid
Medellín, Colombia

DOI: <https://doi.org/10.33571/rpolitec.v17n34a10>

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=607869210010>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en [redalyc.org](https://www.redalyc.org)

[redalyc.org](https://www.redalyc.org)

Sistema de Información Científica Redalyc

Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso
abierto



DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA: VALIDACIÓN

María Fernanda Sarmiento Gamero ¹, Carlos Daniel Ramos Contreras ², Sofía Lorena Flórez Pérez ³, Francisco José Molina Pérez ⁴.

¹Química, Analista área fisicoquímicos laboratorio GAIA. maria.sarmiento@udea.edu.co

²Químico, PhD Ing. Ambiental, Coordinador de área fisicoquímicos laboratorio GAIA. daniel.ramos@udea.edu.co

³Especialista en Gestión Ambiental y Producción Más Limpia, Analista área fisicoquímico laboratorio GAIA. sofia-lorena.florez@udea.edu.co

⁴Doctor en Ingeniería, Director técnico del laboratorio GAIA. francisco.molina@udea.edu.co

Grupo de Investigación en Gestión y Modelación Ambiental-GAIA, Escuela Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 #52 51, Medellín, Colombia.

RESUMEN

El análisis de Cr, Cd, Pb y Ni en material particulado (PM₁₀) permite establecer los niveles de exposición y de cuantificación, empleando digestión ácida asistida por microondas y espectroscopía de absorción atómica. Se evaluaron los parámetros: linealidad, límite de detección y de cuantificación, precisión y veracidad. Se obtuvo comportamiento lineal ($R^2 > 0,995$) entre 0,75-2,5 µgCd, 8,75-125 µgNi, 5-25 µgCr y 8,75-15 µgPb. También, se evidenció efecto matriz ($\alpha = 0,05$) en todos los metales estudiados. Los coeficientes de variación (0,9-12%) y los porcentajes de recuperación (66-126%) se encontraron dentro de los intervalos permitidos. El análisis del material de referencia (NIST 1649b Urban Dust) permitió determinar la veracidad de la metodología (71-102 % R). Por consiguiente, la metodología puede ser implementada para evaluar de manera confiable, el cumplimiento de la resolución 2254:2017 del Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible.

Palabras clave: Material particulado, metales, absorción atómica.

Recibido: 10 de junio de 2021. Aceptado: 16 de agosto de 2021

Received: June 10, 2021. Accepted: August 16, 2021

DOI: <https://doi.org/10.33571/rpolitec.v17n34a10>

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN ATMOSPHERIC PARTICULATED MATERIAL BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY: VALIDATION

ABSTRACT

The analysis of Cr, Cd, Pb, and Ni in particulate matter (PM₁₀) makes it possible to establish the levels of exposure and risk to the health of the population. This work presents the validation and implementation of analytical methodologies, using microwave-assisted acid digestion and atomic absorption spectroscopy. The parameters were evaluated: linearity, the limit of detection and quantification, precision, and veracity. Linear behavior ($R^2 > 0.995$) was obtained between 0.75-2.5 µg Cd, 8.75-125 µg Ni, 5-25 µg Cr and 8.75-15 µg Pb. Also, a matrix effect ($\alpha = 0.05$) was evidenced in all the metals studied. The coefficients of variation (0.9-12%) and the recovery percentages (66-126%) were found within the allowed intervals. The analysis of the reference material (NIST 1649b Urban Dust) allowed to establish the veracity of the methodology (71-102 % R). Finally, the methodology can be implemented to reliably assess compliance with resolution 2254: 2017 of the Ministry of the Environment and Sustainable Development.



Keywords: *Particulate matter, metals, atomic absorption.*

Cómo citar este artículo: M.F. Sarmiento, C.D. Ramos, S.L. Florez, F.J. Molina. "Determinación de metales pesados en material particulado atmosférico por espectroscopía de absorción atómica: validación" Revista Politécnica, vol. 17, no. 34 pp. 153-169, 2021. DOI: <https://doi.org/10.33571/rpolitec.v17n34a10>

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire se define como la presencia de cualquier gas o partícula que, a una concentración suficientemente alta, puede ser perjudicial para la vida, el medio ambiente y/o la infraestructura. Los contaminantes que llegan al aire pueden ser emitidos por fenómenos naturales (volcanes, incendios forestales, descomposición de materia orgánica, entre otros) y por actividades humanas (procesos de combustión, actividades industriales y transporte) [1].

Las fuentes de contaminación atmosférica se dividen en fuentes fijas, las cuales hacen referencia a emisiones de procesos industriales, canteras, minería, calderas, entre otras y las fuentes móviles hacen referencia principalmente a vehículos de todo tipo [2].

Las fuentes fijas y móviles producen contaminantes del tipo primario, estos entran directamente a la atmósfera, como el monóxido de carbono, los hidrocarburos, el material particulado, el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno, que se conservan tal como fueron emitidos, también hay del tipo secundario que corresponden a los originados cuando los primarios reaccionan en la atmósfera [3].

De los contaminantes mencionados anteriormente, el material particulado es de especial interés debido a que es una mezcla de partículas líquidas y sólidas, de sustancias orgánicas e inorgánicas; que están en suspensión en el aire con una composición muy variada, donde se pueden encontrar componentes como sulfatos, nitratos, amoníaco, entre otros; los cuales se presentan en una mayor proporción, en relación con otros elementos como plomo (Pb), cadmio (Cd), cromo (Cr), zinc (Zn) y magnesio (Mg) [4], [5].

El material particulado se clasifica según su diámetro aerodinámico como un indicador del tamaño de las partículas; entre más pequeño sea su diámetro mayor será su capacidad de entrar al sistema respiratorio [5], [6]. Por consiguiente, según el tamaño de las partículas se han clasificado en: partículas suspendidas totales (PST), las cuales se encuentran en el aire sin importar su tamaño; partículas inhalables en suspensión, estas son conocidas como PM₁₀ cuyo diámetro es menor o igual a 10 µm; partículas finas o respirables se conocen como PM_{2.5} cuyo diámetro es menor o igual a 2,5 µm y partículas ultrafinas cuyo diámetro es menor o igual 0,1 µm [1].

Muchos estudios realizados en ciudades industrializadas han demostrado que el material particulado contiene elementos como C, S, Ni, Pb, Cd, Fe, Cr, As, y demás; los cuales son nocivos en concentraciones elevadas porque pueden ser absorbidos y acumulados en los sistemas biológicos, y de esta manera, incrementan su toxicidad [7]–[9].

La presencia de dichos elementos en el organismo causan problemas a la salud como retraso del desarrollo mental e intelectual en los niños; en el caso de los adultos, ocasionan hipertensión y enfermedades cardiovasculares por la presencia de plomo, afección de las vías respiratorias, aparición de úlceras y dermatitis por exposición a cromo; la exposición a níquel puede generar cáncer de pulmón y problemas dérmicos; la presencia de cadmio ocasiona problemas en el hígado y riñón puesto que son los órganos donde se concentra [8], [10]–[12].

Por lo anterior, se hace necesario el diseño de una metodología que permita cuantificar las concentraciones de los metales en el material particulado de una manera simple y precisa.



La espectroscopía de absorción atómica (AAS), es una técnica utilizada para la determinación de metales presentes en diferentes matrices, en la cual los átomos gaseosos libres absorben la radiación electromagnética a una longitud específica y así generan una señal medible que es proporcional a la concentración de cada metal [13], [14].

Además de la AAS, existen diferentes técnicas para la cuantificación de metales como: la emisión atómica (AES), espectroscopía de fluorescencia (AFS), espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS), espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS), espectrometría de emisión óptica plasmática inductivamente acoplada (ICP-OES) y fluorescencia de rayos X (XRF); sin embargo, estas presentan muchas desventajas, entre ellas, altos costos que están asociados al uso de reactivos e instrumentación necesaria para el análisis, poca precisión y altas interferencias [15], [16].

De las técnicas mencionadas para la cuantificación de metales en material particulado PM₁₀, algunas de las que se han validadas son, la espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) [17] y la espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito [18], con las que se realiza una comparación con la metodología validada en este trabajo Tabla 5.

El presente trabajo tiene como objetivo validar una metodología donde se utiliza parámetros como linealidad, efecto matriz, límite de detección y cuantificación, precisión y veracidad; con el fin de establecer si es aplicable al evaluar el cumplimiento de los niveles máximos permisibles de exposición a estos metales definidos en la resolución No. 2254 del 01 de nov de 2017.

2. MATERIALES Y MÉTODO

Con el propósito de determinar la concentración de Cr, Pb, Cd y Ni en los filtros de material particulado PM₁₀ proporcionados por el Área Metropolitana del Valle de Aburrá (AMVA), se valida una metodología en la cual se utilizan secciones circulares (ϕ :1.9cm) de los filtros de material particulado (PM₁₀), los cuales son sometidos a una digestión ácida asistida por microondas con el fin de descomponer totalmente la matriz y así tener los elementos de interés disponibles para realizar la cuantificación por espectroscopía de absorción atómica de llama, empleando lámparas de cátodo hueco específicas para cada elemento.

2.1. Muestreo

Las muestras de material particulado se recolectaron empleando muestreadores de alto volumen Graseby-Andersen GBM2360 los cuales eran programados para tomar muestras de aire a un flujo promedio de 1,13 m³/min durante un periodo de 24 horas en filtros de cuarzo (203 x 254 mm, Whatman) para un volumen total promedio de 1627,2 m³.

Los filtros fueron precalentados a 400°C por 12 horas para eliminar posible contaminación orgánica. Después de la recolección, las muestras son nuevamente acondicionadas y almacenadas a -30°C para análisis posteriores.

2.2. Materiales y equipo

Las rectas de calibración se prepararon utilizando soluciones patrón certificadas trazables a NIST de 1.000 mg/L de Cd, Ni, Pb y Cr (Panreac, España), la digestión ácida asistida por microondas (ETHOS One® Milestone, Italia.) de los filtros de material particulado se realizó siguiendo la metodología propuesta por la Agencia de Protección Ambiental Americana (EPA) [19], en la cual se empleó ácido nítrico al 65% (EMSURE® Merck, Alemania) y ácido fluorhídrico al 40% (Panreac, España).

Y la cuantificación se realizó mediante un espectrofotómetro de absorción atómica (iCe 3000 SERIES, Thermo Scientific, USA). El procedimiento se muestra en la Figura. 1

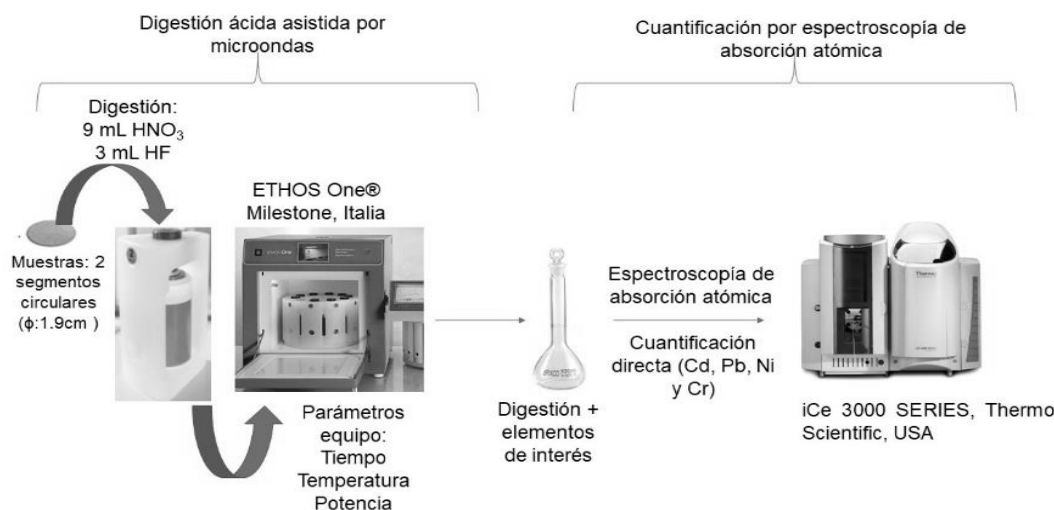


Fig. 1. Diagrama de análisis de metales en PM₁₀ por absorción atómica.

2.3. Optimización instrumental

Se realizó la optimización del espectrofotómetro de absorción atómica, preparando las soluciones a las concentraciones sugeridas por el software SOLAAR del espectrofotómetro iCe 3000 SERIES Thermo Scientific y se realizaron modificaciones del flujo del gas y la velocidad de bombeo hasta obtener la mejor respuesta.

2.4. Validación de la metodología

Se evaluaron los parámetros de validación: linealidad, límite de detección y cuantificación, precisión, veracidad, rango de trabajo e incertidumbre.

2.4.1. Linealidad

Para los metales Cd, Cr, Ni y Pb se analizaron 6 niveles cuyas concentraciones estudiadas fueron las siguientes para Cd (0,75, 1,00, 1,25, 1,63, 2,00 y 2,50 µg), para Cr (5,00, 8,75, 12,50, 16,50, 21,25 y 25,00 µg), para Ni (8,75, 10,00, 12,50, 16,25, 21,25 y 25,00 µg), para Pb (8,75, 10,00, 11,25, 12,50 y 13,75 µg). Se realizó la regresión lineal graficando la concentración µg de cada elemento analizado vs. absorbancia obtenida cuya expresión es descrita en la Ecuación 1.

$$y = bx + a \quad (1)$$

Donde y corresponde a la variable dependiente (absorbancia), b a la variable independiente (concentración en µg del elemento), x la pendiente de la curva de regresión y a el intercepto.

2.4.2. Efecto matriz

Para determinar el efecto que aporta la matriz de material particulado al resultado del análisis, se evaluó la linealidad a través de la preparación de las curvas de calibración empleando muestras típicas digeridas para aforar cada uno de los niveles estudiados para los elementos de interés.

2.4.3. Límite de cuantificación (LC) y detección (LD)

Para la determinación de los límites, se analizaron 10 muestras de blanco y se calcularon a partir de la expresión de la señal ruido (Ecuación 2)

$$LD = \left(\frac{K * s}{b} \right) \quad (2)$$

Donde



K: constante que usualmente se considera 3 para el límite de detección y 10 para el límite de cuantificación
s: desviación estándar de los blancos

b: pendiente de la curva de calibración [20].

Los resultados obtenidos al aplicar la ecuación corresponden a los límites teóricos. Se comprobó el límite de cuantificación obtenido por análisis de quintuplicados, donde se prepararon estándares con concentraciones cercanas al valor obtenido.

2.4.4. Precisión

Fue evaluada a dos niveles: repetibilidad y precisión intermedia

La repetibilidad se realizó por quintuplicado, en tres niveles (bajo, medio y alto) para lo cual se enriquecían dos secciones circulares de las muestras de material particulado adicionando una concentración conocida para posteriormente determinar el coeficiente de variación (%CV) Ecuación 3.

Las concentraciones evaluadas fueron 0,75, 1,25, 2,50 µg para Cd; 5,00, 12,50 y 25,00 µg para Cr; 8,75, 12,50 y 25,00 µg para Ni y 8,75, 11,25 y 13,25 µg para Pb.

$$\%CV = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) * 100 \quad (3)$$

Donde s es la desviación estándar de las medidas y \bar{x} es el promedio de los datos.

Para la precisión intermedia se repitió el mismo procedimiento de preparación de muestras y de cuantificación, solo que en esta ocasión el procedimiento fue realizado por otro analista.

A partir de los resultados obtenidos por el analista responsable de la validación y el segundo analista, se evaluó la precisión intermedia del método mediante el cálculo del %CV global.

2.4.5. Veracidad

Se realizó el mismo procedimiento seguido para la evaluación de la repetibilidad del método y se calculó el porcentaje de recuperación en los niveles evaluados.

Los porcentajes de recuperación se calculan mediante la Ecuación 4.

$$\%R = \frac{x_{exptal}}{x_{referencia}} * 100 \quad (4)$$

Donde x_{exptal} se refiere a la cantidad del analito determinada experimentalmente y $x_{referencia}$ corresponde a la concentración adicionada.

Adicionalmente se evaluó la veracidad del método empleando el material de referencia certificado trazable a NIST 1649b Urban Dust. Se pesaron 0,30 g del material de referencia y los porcentajes de recuperación se calcularon empleando la Ecuación 4, esto se realizó por triplicado.

Y como criterio de aceptación se utilizó la guía ISO 33 (2015) [21], la cual plantea la Ecuación 5 para establecer si el método es veraz o no. Se emplea un factor de cobertura k=2.

$$|x_{found} - x_{MRC}| \leq k \sqrt{u_{found}^2 - u_{MRC}^2} \quad (5)$$

x_{found} = concentración hallada del MRC (mg/kg)

x_{CRM} = concentración del MRC en el certificado (mg/kg)

u_{found} = incertidumbre hallada del MRC

u_{CRM} = incertidumbre del MRC en el certificado

2.4.6. Incertidumbre

La incertidumbre del método se calculó a través de las directrices establecidas por Eurachem [22]. De esta forma se determinaron las fuentes de incertidumbre que más aportan al resultado final del mesurando, siguiendo la ley de propagación de errores (Ecuación 6 y Fig. 2).

La incertidumbre combinada estimada se expande a un intervalo de aproximadamente al 95% de confianza mediante el uso del factor de cobertura $k=2$ (Ecuación 7).

$$\mu_c = \sqrt{\mu_A^2 + \mu_B^2} \quad (6)$$

$$U_{exp} = \mu_c * k \quad (7)$$

μ_c Corresponde a la incertidumbre combinada donde μ_A y μ_B son las incertidumbres individuales de cada una de las fuentes que tienen un aporte significativo, U_{exp} es la incertidumbre expandida y k el factor de cobertura

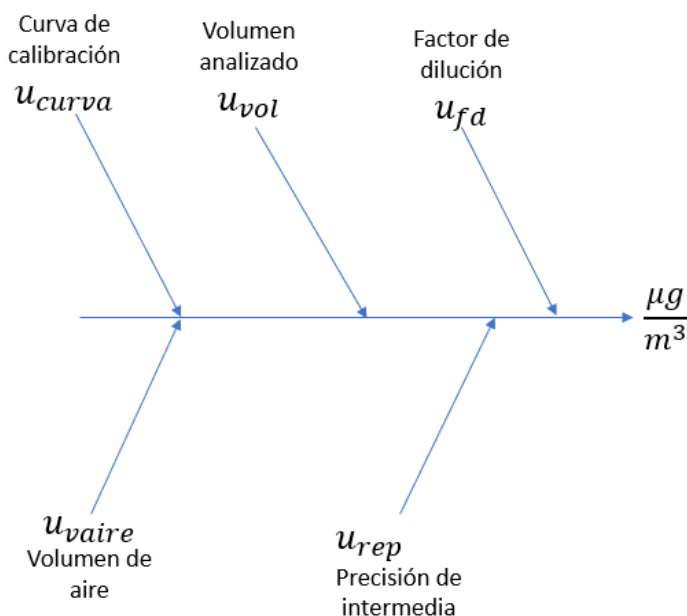


Fig. 2. Diagrama causa efecto para las principales fuentes de incertidumbre consideradas en el análisis.



Tabla 1. Valores obtenidos para la linealidad, repetibilidad, precisión intermedia, recuperación e incertidumbre para las metodologías evaluadas. NB: nivel bajo, NM: nivel medio, NA: nivel alto.

METAL	CONCENTRACIÓN (MG)	ABSORBANCIA	LC	%CV (REPETIBILIDAD)	%CV (PRECISIÓN INTERMEDIA)	%CV GLOBAL	%RECUPERACIÓN (VERACIDAD)	U_L (MG/M ³)
Cd λ: 228.8nm	0,75	0,011	%CV: 3,40 %R: 95,03	NB: 3,96	NB: 3,61	NB: 5,70	NB: 125,56	0,0027
	1,00	0,014						
	1,25	0,017		NM: 2,65	NM: 2,57	NM: 2,69	NM: 112,67	
	1,63	0,023						
	2,00	0,028		NA: 1,73	NA: 1,77	NA: 2,31	NA: 105,67	
	2,50	0,034						
Ni λ: 232.0nm	8,75	0,027	%CV: 3,10 %R: 83,15	NB: 5,45	NB: 5,36	NB: 4,63	NB: 66,60	0,1043
	10,00	0,031						
	12,50	0,039		NM: 1,64	NM: 2,17	NM: 2,48	NM: 79,43	
	25,00	0,076						
	50,00	0,144		NA: 0,91	NA: 1,53	NA: 2,21	NA: 104,42	
	125,00	0,337						
Cr λ: 357.9nm	5,00	0,007	%CV: 9,00 %R: 94,51	NB: 11,96	NB: 7,19	NB: 11,06	NB: 104,50	0,0129
	8,75	0,013						
	12,50	0,019		NM: 0,96	NM: 2,57	NM: 2,28	NM: 107,80	
	16,25	0,023						
	21,25	0,031		NA: 1,50	NA: 1,22	NA: 2,64	NA: 99,10	
	25,00	0,038						
Pb λ: 217.0nm	8,75	0,014	%CV: 3,03 %R: 91,09	NB: 3,39	NB: 2,69	NB: 3,00	NB: 88,64	0,0236
	10,00	0,017						
	11,15	0,020		NM: 4,90	NM: 2,30	NM: 3,66	NM: 88,60	
	12,50	0,023						
	13,75	0,027		NA: 5,29	NA: 5,76	NA: 5,28	NA: 94,82	

3. RESULTADOS

Al evaluar la relación existente entre la absorbancia obtenida con respecto a cada una de las concentraciones estudiadas para los distintos metales, se obtuvo un comportamiento lineal en todos los casos, esto indica que, al no estar en presencia de la matriz, el instrumento arroja una respuesta lineal a cambios en las concentraciones de los elementos y se obtiene un coeficiente de determinación mayor o igual 0,995 en todos los casos.

El análisis de varianza (Tabla 2) realizado para cada uno de los metales estudiados indicó que la variabilidad de la absorbancia puede ser explicada por el factor concentración (μg) ($p < 0,05$) por lo tanto, existe una relación entre las dos variables con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla 2. Análisis comparativo (ANOVA) entre las regresiones lineales para los elementos estudiadas ($\alpha=0,05$).

ELEMENTO	FUENTE	VALOR-P
CADMIO	INTERCEPTO	0,0000
	PENDIENTE	0,0657
NÍQUEL	INTERCEPTO	0,0889
	PENDIENTE	0,0053
CROMO	INTERCEPTO	0,0000
	PENDIENTE	0,0000
PLOMO	INTERCEPTO	0,0000
	PENDIENTE	0,0850

Para la evaluación del efecto que tienen los componentes de la matriz en el análisis los metales se valoró la linealidad preparando los estándares de las curvas de calibración a partir de filtros de material particulado digeridos. La construcción de la curva se realizó con las soluciones madre preparadas para la evaluación de la linealidad.

Al realizar el análisis de regresión lineal para cada uno, se encontró que todos los metales tienen efecto matriz dado que, al realizar la comparación entre las pendientes de las curvas preparadas con agua destilada y la curva preparada con material particulado digerido para cada uno de los metales estudiados se evidenciaron diferencias significativas ($p < 0,05$), por lo tanto, se esperaría que en la rutina de análisis sea necesario hacer la curva de calibración sobre la matriz y preparar un blanco de matriz. Fig. 3 , 4, 5, y 6.

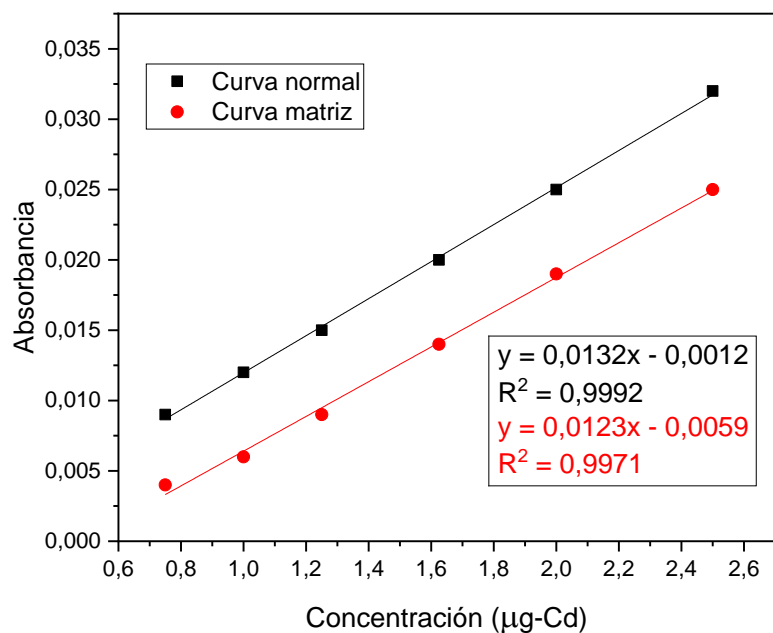


Fig. 3. Linealidad y efecto matriz para cadmio.

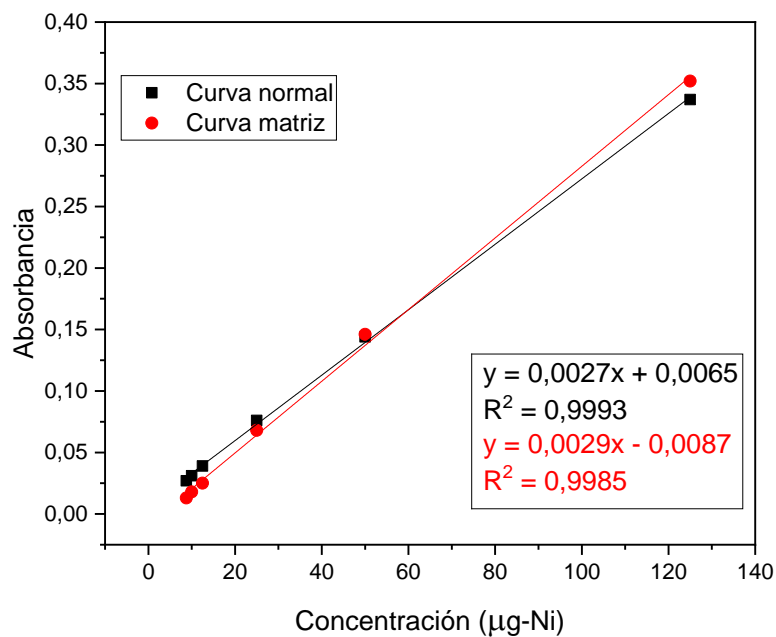


Fig. 4. Linealidad y efecto matriz para níquel.

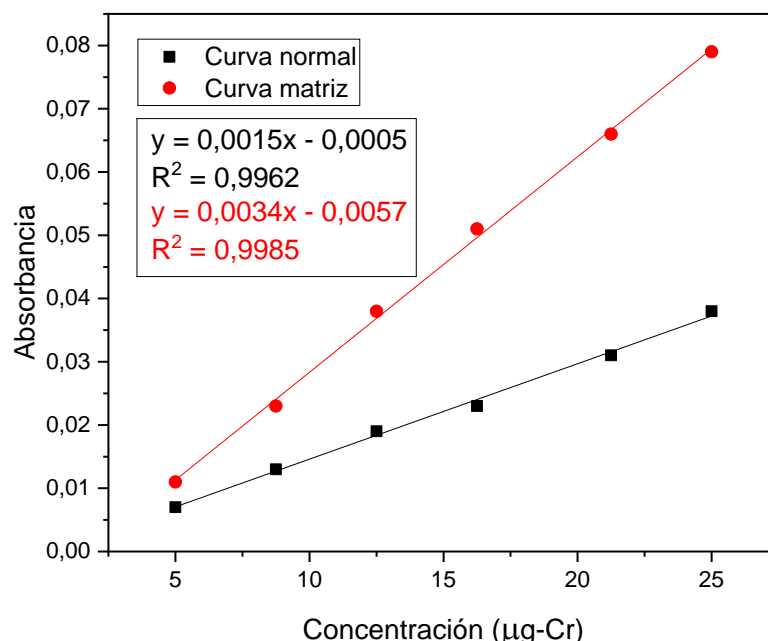


Fig. 5. Linealidad y efecto matriz para cromo.

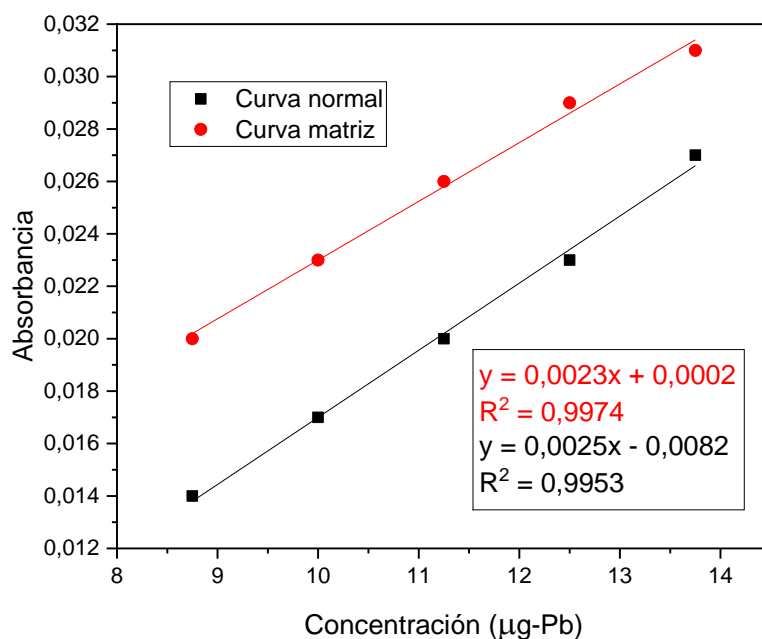


Fig. 6. Linealidad y efecto matriz para Pb.

Para la metodología desarrollada se pueden detectar de forma exploratoria concentraciones desde 0,1568 µg de Cd, 0,2811 µg de Ni, 0,1333 µg de Cr y 1,563 µg de Pb. Posteriormente, se realizó la verificación de los límites de cuantificación establecidos en la metodología, de los coeficientes de variación y los porcentajes de recuperación reportados en la Tabla 1.

Al evaluar el grado de dispersión de los datos (repetibilidad) con base al coeficiente de variación (CV) se obtuvieron valores menores al 15% para repeticiones realizadas por un mismo analista a las mismas condiciones, estos resultados se encuentran dentro de los intervalos aceptados [23].



La evaluación de la precisión intermedia, realizada por un segundo analista, proporcionó coeficientes de variación menores al 15% para los niveles de concentraciones evaluados, los resultados se muestran en la Tabla 1, los cuales se encuentran entre del intervalo considerado como aceptable ($CV < 15\%$) [23].

Al comparar con otra metodología como la espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se encontraron resultados similares, puesto que, los coeficientes de variación (%CV) oscilan entre 1,0-12,7 para los elementos estudiados [24].

Las fuentes de incertidumbre que se tuvieron en cuenta para el cálculo de las contribuciones fueron: incertidumbre por interpolación de la curva de calibración (μ_{curva}), volumen de muestra analizado (μ_{vol}), factor de dilución (μ_{Fd}), volumen de aire (μ_{vair}) y reproducibilidad del método según la Ecuación 8.

$$\mu_{conc} = \sqrt{\left(\frac{\mu_{curva}}{conc}\right)^2 + \left(\frac{\mu_{vol}}{vol}\right)^2 + (\mu_{Fd})^2 + (\mu_{vair})^2 + (\mu_{rep}^2) * conc} \quad (8)$$

4. DISCUSIÓN

El análisis de efecto matriz mostró interferencias por parte de la matriz en los resultados obtenidos, esto puede estar relacionado con la complejidad de la matriz que puede contener materia orgánica, partículas que formen compuestos con los metales estudiados e interfieran en su cuantificación. Además, la presencia de silicatos interfiere en el análisis de cadmio, la presencia de hierro y níquel en la matriz interfieren en la cuantificación de cromo y las concentraciones elevadas de cromo y hierro interfieren en la cuantificación de níquel[25], [26].

Al evaluar el límite de cuantificación se encontró que, para valores inferiores de concentración de 0,75 μg de Cd, 8,75 μg de Ni, 5,00 μg de Cr y 8,75 μg de Pb se obtienen coeficientes de variación por fuera de los criterios establecidos por la Association of Official Analytical Chemists AOAC ($< 15\%$), por lo tanto, estos niveles fueron definidos como límites de cuantificación.

El análisis de repetibilidad del método evaluada como coeficiente de variación (CV) permitió obtener valores entre los intervalos esperados para las concentraciones evaluadas con base a los lineamientos de la Association of Official Analytical Chemists (AOAC) [23]. Esto significa que la metodología diseñada presenta una precisión admisible a nivel de repetibilidad.

Estudios realizados con técnicas como la espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES mostraron coeficientes de variación (0.60-2.97) comparables con los reportados en este estudio [17]. El efecto del factor analista (u operario) en la variabilidad de los resultados obtenidos para la metodología fue establecido (Tabla 1). Se encontraron coeficientes de variación globales entre 2,00 y 11,00, los cuales cumplen también con el criterio de un $CV_{global} < 2CV$ (repetibilidad), este resultado permitió confirmar que el grado de dispersión de los resultados es aceptable y por lo tanto, se puede decir que, el cambio de analista no afectaría el desempeño del análisis[20].

Al evaluar la veracidad del método a través de muestras enriquecidas con diferentes concentraciones que se encuentran en el rango de trabajo (Tabla 1), se obtuvieron valores que se encuentran entre el intervalo aceptable con base a lo establecido por la AOAC. Los porcentajes de recuperación por encima del 100% pueden ser a raíz de la presencia de materia orgánica u otras partículas que, ocasiona este incremento a pesar del análisis del blanco y de su sustracción a las concentraciones obtenidas [25].

Al analizar el material de referencia por triplicado se encontraron los valores reportados en la Tabla 3, y al aplicar la ecuación 5 se obtuvo que todos los valores obtenidos cumplen con lo establecido en la Guía ISO 33 (2015), por consiguiente, el método es veraz.

Tabla 3. Comparación de los valores experimentales (exp) con los de referencia (ref) para NIST 1649b Urban Dust.

METAL	MG/KG (REF)	MG/KG (EXP)	%R	%CV	$ X_{found} - X_{MRC} $	$k \sqrt{u_{found}^2 - u_{MRC}^2}$
Cd N=3	26,1± 0,18	26,2	102,36	2,28	0,66	3,97
Ni N=3	168± 3,77	120,5	71,73	7,36	47,50	113,29
Pb N=3	12864± 38,99	10.760,7	83,65	1,56	2.103,33	2.693,79
Cr N=3	210± 2,52	204,98	97,61	3,69	7,17	29,49

El análisis de las fuentes de incertidumbre involucradas en el cálculo de la concentración se permitió evidenciar que el mayor aporte está relacionado con la curva de calibración, debido a que, se suman todas las contribuciones de la preparación de los puntos de cada nivel de calibración (Figura 7)

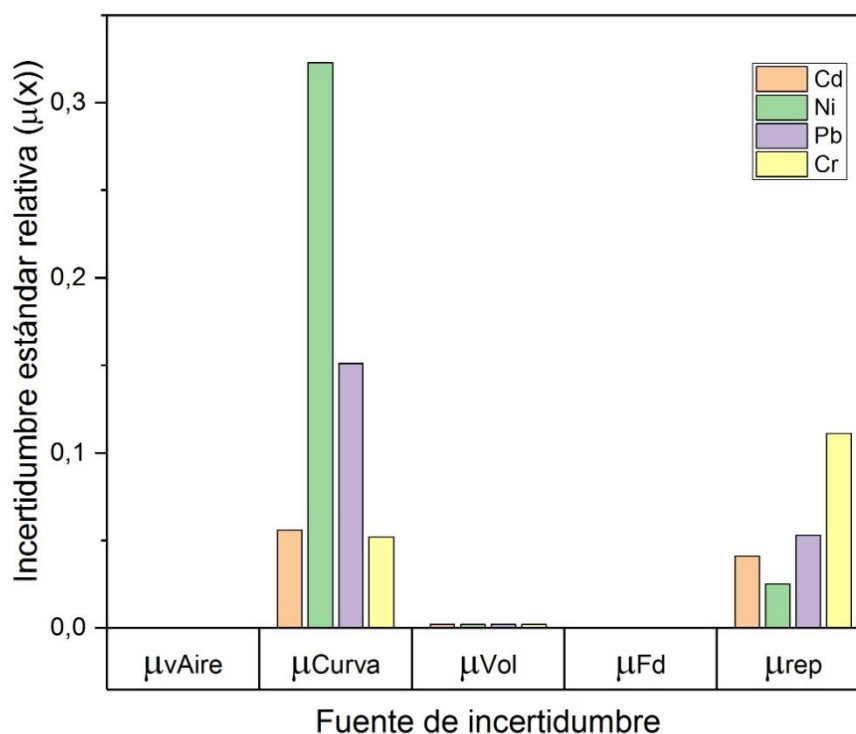


Fig. 7. Aportes de incertidumbre estimadas para cada metodología.

Dado que los valores de los límites de cuantificación son menores (al menos 10 veces) a los establecidos en la resolución No. 2254 del 01 de nov de 2017 para los metales de interés, se puede concluir que esta metodología puede ser implementada para evaluar el cumplimiento de dicha resolución (Tabla 4).

Tabla 4. Comparación con límites de cuantificación con la normativa.

METAL	RESOLUCIÓN 2254* (µG)	METODOLOGÍA VALIDADA (µG)
Cd	8,14	0,75
Ni	292,90	8,75
Pb	813,60	8,75

*Valores obtenidos teniendo en cuenta un volumen de aire muestreado de 1627,2m³ de acuerdo con IDEAM [27].

Por último, al comparar la metodología validada con otras metodologías se encontró que se emplean técnicas de cuantificación mucho más sensibles con tratamientos de muestra que requieren mayor tiempo, generando mayores costos, por tal razón, la metodología validada en este trabajo tiene un beneficio económico considerable.

Con respecto a los porcentajes de recuperación, se encuentra que son altos, lo que implica que la metodología es veraz al compararlos con las otras técnicas, y a pesar de no ser una técnica tan sensible como las demás se tienen límites de cuantificación y rangos de trabajo que permiten evaluar el cumplimiento de la resolución.

Al comparar los coeficientes de variación se encuentra que, estos son altos, con respecto a las otras metodologías, pero como se mencionó anteriormente, cumple con los lineamientos de la AOAC, en consecuencia, se puede decir; que se tiene una metodología sencilla, precisa y económica. En la Tabla 5 se muestra la comparación de las metodologías.

5. CONCLUSIONES

La metodología validada para la cuantificación de Pb, Cd, Ni, Cr y As en filtros que se utilizan para el monitoreo de material particulado PM₁₀ en el Área metropolitana del Valle de Aburrá, implementada en el Grupo de Investigación y Modelación Ambiental- GAIA-, proporciona resultados confiables; es decir, precisos y veraces con base a los criterios de aceptación establecidos por medio de la determinación de los parámetros de validación; linealidad, rango de trabajo, límites de cuantificación y detección, precisión (repetibilidad y precisión intermedia) y veracidad.

Esta metodología, también puede ser implementada para evaluar el cumplimiento de la Resolución No. 2254 del 01 de noviembre de 2017 del Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible en la cual se encuentran los niveles máximos de exposición para estos metales, puesto que los límites de cuantificación obtenidos son inferiores a lo reportados en la norma.



Tabla 5. Tabla comparativa de metodologías.

REFERENCIA	METALES	TRATAMIENTO DE MUESTRA	TÉCNICA DE CUANTIFICACIÓN	TIEMPO ESTIMADO	RANGO DE TRABAJO	%CV	LC	%R (RECUPERACIÓN)
ESTE ESTUDIO	Pb, Cd, Ni y Cr	DIGESTIÓN CON 9 mL HNO ₃ Y 3 mL HF POR 15 MIN A 180°C	ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA	2H APROX.	30-100 µgCd/L 350-5000 µgNi/L 200-1000 µgCr/L 350-550 µgPb/L	3-9,00%	30µgCd/L 350µg/L (Ni, Pb) 200µgCr/L	83-95%
[18]	V, Pb, Cr, Cu, Ni, Mn, Al, Fe	DIGESTIÓN CON 25 mL H ₂ O+2,5 mL HNO ₃ HASTA SEQUE- DAD AFORAR A 25mL	ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON HORNO DE GRAFITO	NO REGIS- TRA	5-50µg/L (V, Cu, Cr, Ni, Pb, Fe, Al) 5-30µg/L Mn	----	1,5-7,4 µg/L	90-105%
[28]	Cu, Ni, V, Cd	DIGESTIÓN HF-HCL-HNO ₃ (1:1:2) 80°C * 4H	ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON HORNO DE GRAFITO	5H APROX.	20-120 µgV/L 10-20 µgCu/L 10-50 µg Ni/L 1-5 µg Cd/L	1-3%	—	70-105%
[29]	Cd, Pb y Zn	DIGESTIÓN H ₂ O ₂ -HCL- HNO ₃ 120°C *1H	ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA	NO REGIS- TRA	100 -10000 µg/L Cd, Pb y Zn	5%		
[17]	Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V y Zn	DIGESTIÓN CON 3mL DE HNO ₃ BIDESTILADO 95 ± 5°C *2H	ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ÓPTICA PLASMÁTICA INDUCTIVAMENTE ACOPLADA	3H APROX.	200-10000 µg/L Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti, V y Zn	<5%	3550-5050 µg/L (Al, Ca, K, Zn) 1,8-159,2 µg/L (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Fe) 16530µg/L Na	81-99% (Mn, Pb, Zn, Cu, Cd, Ca) 58-69% (Fe, Ni, V, Mg) 7-39% (Ti, K, Cr, Al, Na)



6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Universidad de Antioquia y a MinCiencias por el soporte financiero al proyecto N° 111574454999-CTO 770/2016: “Estimación de riesgo de cáncer por exposición a reconocidos carcinógenos asociados al material particulado respirable en el Área Metropolitana del Valle de Aburrá (AMVA) Antioquia”.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. L. C. González, “Material particulado en el aire y su correlación con la función pulmonar en personas que realizan actividad física en la cicloruta en la localidad Kennedy en Bogotá: estudio descriptivo transversal,” Universidad Nacional de Colombia, 2018.
- [2] E. M. López *et al.*, “Contaminación atmosférica y efectos sobre la salud de la población Medellín y su área metropolitana,” Medellín. Colombia, 2007.
- [3] Annenberg Learner, “Unit 11 - Atmospheric Pollution,” *The Habitable Planet*, pp. 1–35, 2017, [Online]. Available: <http://www.learner.org/courses/envsci/unit/text.php?unit=11&secNum=10>.
- [4] Fundación para la Salud Geoambiental, “Material Particulado.” <https://www.saludgeoambiental.org/material-particulado> (accessed Jun. 05, 2019).
- [5] INECC, “Qué son, cómo son y cómo se originan las partículas,” no. x, pp. 13–32, 2016.
- [6] A. Legarreta, A. Corral, M. Delgado, J. Torres, and J. P. Flores, “Material particulado y metales pesados en aire en ciudades mexicanas,” *CULCyT*, vol. 56, no. 1, pp. 234–245, 2015, [Online]. Available: <http://erevistas.uacj.mx/ojs/index.php/culcyt/article/view/818>.
- [7] L. H. H. Luisa Fernanda Perez Fadul, “Determinación de metales pesados en partículas respirables e identificación de fuentes de emisión, a partir de un muestreo atmosférico en la localidad de puente aranda en la ciudad de Bogotá,” Universidad de la Salle, 2006.
- [8] Y. C. Reyes, I. Vergara, O. E. Torres, M. Díaz, and E. E. González, “Contaminación Por Metales Pesados: Implicaciones En Salud, Ambiente Y Seguridad Alimentaria,” *Ing. Investig. y Desarro.*, vol. 16, no. 2, pp. 66–77, 2016, doi: 10.19053/1900771x.v16.n2.2016.5447.
- [9] A. A. Gharaibeh, A. W. O. El-Rjoob, and M. K. Harb, “Determination of selected heavy metals in air samples from the northern part of Jordan,” *Environ. Monit. Assess.*, vol. 160, no. 1–4, pp. 425–429, 2010, doi: 10.1007/s10661-008-0706-7.
- [10] K. N. and A. Lanphear, B.P., Dietrich and P.C, “Cognitive deficits associated with blood lead concentrations <10 microg/dL in US children and adolescents,” pp. 521–529, 2002.
- [11] L. F. Londoño Franco, P. T. Londoño Muñoz, and F. G. Muñoz Garcia, “Los Riesgos De Los Metales Pesados En La Salud Humana Y Animal,” *Biotechnología en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial*, vol. 14, no. 2, p. 145, 2016, doi: 10.18684/BSAA(14)145-153.
- [12] “Agency for Toxic Substances & Disease Registry,” 2005. <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=243&tid=44> (accessed Jun. 10, 2019).
- [13] B. Fernández, L. Lobo, and R. Pereiro, *Atomic Absorption Spectrometry: Fundamentals, Instrumentation and Capabilities*, 3rd ed., no. 1. Elsevier Inc., 2018.
- [14] J. H. and S. R. C. Douglas A. Skoog, F, *Principios de análisis instrumental*, Sexta edic. 2007.
- [15] A. B. M. Helaluddin, R. S. Khalid, M. Alaama, and S. A. Abbas, “Main analytical techniques used for elemental analysis in various matrices,” *Trop. J. Pharm. Res.*, vol. 15, no. 2, pp. 427–434, 2016, doi: 10.4314/tjpr.v15i2.29.

- [16] K. Aftab *et al.*, “Determination of different trace and essential element in lemon grass samples by X-ray fluorescence spectroscopy technique,” *Int. Food Res. J.*, vol. 18, no. 1, pp. 265–270, 2011.
- [17] L. M. B. Ventura, B. S. Amaral, K. B. Wanderley, J. M. Godoy, and A. Gioda, “Validation method to determine metals in atmospheric particulate matter by inductively coupled plasma optical emission spectrometry,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 25, no. 9, pp. 1571–1582, 2014, doi: 10.5935/0103-5053.20140142.
- [18] J. Herrera M. and S. Rodríguez R., “Validación de un método de análisis para la determinación de metales pesados en partículas PM10 colectadas en aire ambiente,” *Tecnol. en Marcha*, vol. 23, no. 3, pp. 33–46, 2010, [Online]. Available: http://revistas.tec.ac.cr/index.php/tec_marcha/article/view/71.
- [19] P. Coelho and R. Desti, “Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices,” no. December, pp. 1–20, 1996.
- [20] AEFI: Asociación Española de Farmacéuticos de la Industria, *Validación de Métodos Analíticos*. Barcelona, 2001.
- [21] J. R. Sieber, “How to use and how not to use certified reference materials in industrial chemical metrology laboratories,” *Powder Diff.*, vol. 35, no. 2, pp. 104–111, 2020, doi: 10.1017/S0885715620000202.
- [22] S. Rasul, A. M. Kajal, and A. Khan, “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements,” *J. Bangladesh Acad. Sci.*, vol. 41, no. 2, pp. 145–163, 2018, doi: 10.3329/jbas.v41i2.35494.
- [23] S. Method, P. Requirements, and A. Nutritionals, “Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements,” 2016.
- [24] T. Byrd, M. Stack, and A. Furey, “An Analytical Application for the Determination of Metals in PM10,” *Adv. Air Pollut.*, 2011, doi: 10.5772/21301.
- [25] Instituto de Hidrología Meteorología y Estudios Ambientales IDEAM, “Determinación de metales pesados totales con digestión ácida y solubles lectura directa por Espectrofotometría de absorción atómica,” p. 16, 2004, [Online]. Available: <http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Metales+en+agua+por+Absorción+Atómica.pdf/e233a63d-378c-4f83-9311-d9375043cf2a>.
- [26] D. M. Gómez H., “Validación de la metodología por el método estándar 3111^a – absorción atómica para el análisis de metales pesados en muestras de aguas y aguas residuales,” p. 60, 2011.
- [27] Ministerio de Ambiente Vivienda y Desarrollo Territorial, “Manual de operación de sistemas de vigilancia de la calidad del aire,” p. 287, 2008, [Online]. Available: https://www.minambiente.gov.co/images/AsuntosambientalesySectorialyUrbana/pdf/contaminacion_atmosferica/Protocolo_Calidad_del_Aire_-_Manual_Operación.pdf.
- [28] N. C. and D. L. Alberto Fernández C, Raiza Fernández, “Metals Determination in Atmospheric Particulates by Atomic Absorption Spectrometry with Slurry Sample Introduction,” *At. Spectrom.*, vol. 12, no. 4, 1991, doi: 10.1039/a800834e.



- [29] M. A. Awan, S. H. Ahmed, M. R. Aslam, and I. A. Qazi, “Determination of Total Suspended Particulate Matter and Heavy Metals in Ambient Air of Four Cities of Pakistan,” *Iran. J. Energy*, vol. 2, no. 2, pp. 128–132, 2011.