

VALIDACIÓN DE UNA METODOLOGÍA ANALÍTICA PARA LA DETERMINACIÓN DE ALUMINIO EN MUESTRAS DE AGUA POTABLE MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA VISIBLE EN EL LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN Y CALIDAD AMBIENTAL DEL CENTRO DE COMERCIO, INDUSTRIA Y TURISMO SENA REGIONAL CÓRDOBA.

VALIDATION OF AN ANALYTICAL METHODOLOGY FOR THE DETERMINATION OF ALUMINUM IN DRINKING WATER SAMPLES BY VISIBLE SPECTROPHOTOMETRY IN THE LABORATORY FOR RESEARCH AND ENVIRONMENTAL QUALITY OF THE SENA REGIONAL CÓRDOBA CENTER FOR COMMERCE, INDUSTRY AND TOURISM.

doi:<http://doi.org/10.23850/23899573.1660>

Recibido: 20.08.2018 Aceptado: 04.12.2018

Carlos Andrés Burgos Galeano

Servicio Nacional de Aprendizaje SENA
cburgosg@sena.edu.co
Colombia

Álvaro Enrique Aleán Vásquez

Servicio Nacional de Aprendizaje SENA
alvaroalean@hotmail.com
Colombia

Paula Andrea Estrada Palencia

Servicio Nacional de Aprendizaje SENA
Paula1.5@hotmail.com
Colombia

Leonor María Barrios Padilla

Servicio Nacional de Aprendizaje SENA
leonorbarrios12@gmail.com
Colombia

Burgos, C., Aleán, A., Estrada, P., Barrios, L. (2019) Validación de una metodología analítica para la determinación de aluminio en muestras de agua potable mediante espectrofotometría visible en el laboratorio de investigación y calidad ambiental del centro de comercio, industria y turismo SENA Regional Córdoba. Revista SENNOVA: Revista del Sistema de Ciencia, Tecnología e Innovación, 4 (1), 10-18. doi:<http://doi.org/10.23850/23899573.1660>

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la validación del método espectrofotométrico: 3500B-(Al), para la determinación de aluminio en muestras de agua potable, el cual proporcionó resultados de límite de detección y cuantificación de 0.0130 y 0.020mg/L respectivamente, coeficientes de variación entre 0.610-2.100% para la precisión evaluada como repetibilidad, y 0.670 – 3.500% para la precisión evaluada como reproducibilidad intermedia, estos valores están dentro de los niveles permisibles por la AOAC (1993). Otro parámetro evaluado fue la exactitud en función de porcentaje de error, en el cual se obtuvieron porcentajes de error menores al 10% y porcentaje de recuperación con un valor promedio de 90.9% el cual se encontró en el intervalo de aceptación establecido por la AOAC (1993) en función de la concentración de analito. Para comprobar la fiabilidad de los resultados, se hicieron varias pruebas estadísticas entre las que están t-studen, test de, Cochran, test de Grubbs, este último para rechazo de datos.

Palabras Claves: detección, cuantificación, AOAC, t-student, coeficiente, exactitud.

ABSTRAC

In the present work the validation of the spectrophotometric method was performed: 3500B- (Al), for the determination of aluminum in drinking water samples, which provided detection limit and quantification results of 0.0130 and 0.020mg /L respectively, coefficients of variation between 0.610-2.100% for the accuracy evaluated as repeatability, and 0.670 - 3.500% for the accuracy evaluated as intermediate reproducibility, these values are within the permissible levels by the AOAC (1993). Another parameter evaluated was the accuracy based on percentage of error, in which error percentages lower than 10% and recovery percentage were obtained with an average value of 90.9% which was found in the acceptance interval established by the AOAC (1993) as a function of the analyte concentration. In order to verify the reliability of the results, several statistical tests were carried out, among which are t-studen, test of, Cochran, Grubbs test, the latter for rejection of data.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso vital para los ecosistemas naturales y la vida humana y, por lo tanto, como establece la Directiva Marco del Agua de la Unión Europea (UE), un “patrimonio que debe ser protegido, defendido y tratado como tal”. Sin embargo, en la actualidad el recurso hídrico está siendo afectado por presiones crecientes; como, por ejemplo, el cambio climático, la sobreexplotación y la contaminación de fuentes puntuales y difusas por sustancias químicas (Brack et al., 2017).

Por lo que el control de estas sustancias se ha convertido en una prioridad en sistemas de tratamiento de agua, y entre los compuestos que han capturado importante atención se encuentra el aluminio el cual está distribuido en una amplia variedad de formas químicas en todo el entorno. Las formas de origen natural de aluminio son generalmente estables y no interfieren con los procesos biológicos. Sin embargo, a valores de pH bajos (5.5), el metal se hace biodisponible a las plantas y la cadena alimentaria a partir de rocas de origen natural y el suelo (Al-kindy et al., 2015).

Además, las sales de aluminio (sulfato de aluminio) se utilizan como agente coagulante en el proceso de potabilización del agua, y de esta manera pueden quedar residuos presentes en esta, llegando a los cuerpos receptores, es decir, nosotros los seres humanos (Cogollo, 2010).

Con la finalidad de determinar las concentraciones de este metal presente en aguas se han desarrollado varios procedimientos, entre los que se encuentra el método de Eriocromo Cianina R el cual consiste en tamponar a pH 6 soluciones de aluminio que producen con la tinción de Eriocromo Cianina R un complejo de color rojo o rosado que presenta un máximo de absorción a 535 nm, a esta longitud de onda se lee la absorbancia del compuesto (APHA AWWA WPCF, 2012).

Por lo cual el objetivo del presente trabajo fue validar el método anteriormente descrito: 3500B-(Al) para la determinación de aluminio en muestras de agua potable mediante espectrofotometría Visible en el laboratorio de investigación y calidad ambiental del centro de comercio, industria y turismo SENA regional Córdoba y de esta manera poder prestarles el servicio a los clientes interesados en cuantificar aluminio en muestras de agua con resultados altamente confiables.

MATERIALES Y MÉTODOS

Estandarización del método

En las instalaciones del Laboratorio de investigación y calidad ambiental del SENA se realizó la validación del método el cual fue de carácter analítico-estadístico, la metodología que se utilizó para el análisis mediante espectrometría visible se realizó según el método 3500B-(Al) (método Eriocromo Cianina R) de acuerdo con la metodología de Standart Methods 2012.

Toma de muestra

Para realizar la validación del método fue necesario la selección de las muestras, las cuales se tomaron y acondicionaron en frascos de plástico, limpios, enjuagados con ácido HCl (1+1), y se examinaron en el momento que alcanzaron la temperatura ambiente (APWA AWWA WPCF, 2012).

Materiales y equipos

Vasos de precipitados, pipetas de 1 y 10 mL, pipeta volumétrica de 5 mL, matraces aforados de 10, 50, 100, 250 y 500 mL, pipetas de 1 y 10 mL, espátula, bureta, erlenmeyer, frasco lavador, agitador de vidrio, espectrofotómetro Thermo scientific modelo Genesis 30, autopipeteador, transferpipeta de 100-1000 μ L, balanza analítica electrónica ADAM modelo Pw 254.

Preparación de reactivos

Para la realización de los ensayos, fue necesario la preparación de las siguientes soluciones: solución madre de aluminio de 5 mg/L: se tomaron 500 μ L de la solución estándar de aluminio de 1000 ± 0.002 mg/L y se transfirieron a un balón de 100 mL clase A, posteriormente se aforó. Solución de ácido sulfúrico 0,02 N: Se preparó diariamente a partir de una solución intermedia de 0,1 N de esta se tomaron 2.76 mL y se diluyó a 50 mL, solución de ácido ascórbico 0.1%: se disolvieron 0.05002 g de ácido ascórbico en 50 mL de agua destilada.

Solución tampón: al igual que la solución anterior esta se preparó diariamente, para ello se disolvieron 68 g de acetato de sodio trihidratado ($\text{NaCl}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en agua

destilada y se le agregaron 20 mL de ácido acético 1 N, luego se aforó a 500 mL.

Solución tinción de reserva: para la preparación de esta solución se disolvieron 0.3007 g en aproximadamente 50 mL de agua destilada, se ajustó el pH a 2.88 con ácido acético (1+1) y se diluyó a 100 mL en un balón aforado clase A.

Solución de tinción de trabajo: se tomaron 25 mL de la solución de tinción de reserva con pipeta volumétrica y se transfirió a un balón de 250 mL, y se aforó con agua destilada hasta completar el volumen

Solución de EDTA 0.01 M: se pesaron 0.0928 g de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) y se disolvieron en agua, posteriormente se aforó a 25 mL.

PROCEDIMIENTO

Preparación de la curva de calibrado

Una vez se tuvieron todas las muestras y reactivos de análisis listos, se procedió a determinar la curva de calibración, la cual se encontró entre el intervalo de 0.06 a 0.3 mg/L y se determinó mediante la medición con precisión de los volúmenes calculados de la solución estándar de aluminio en matraces volumétricos de 50 mL. Se añadió agua hasta un volumen total de aproximadamente 25 mL.

Se adicionó 1 mL de H_2SO_4 0.02 N para cada estándar y se mezcló. Se añadió 1 mL de solución de ácido ascórbico y se agitó. Se añadieron 10 mL de solución tampón.

Con una pipeta volumétrica, se añadieron 5 mL de reactivo de tinción de trabajo y se agitó. Inmediatamente se completó a 50 mL con agua destilada, se mezcló y se dejó reposar de 5 a 10 minutos. El color de la tinción comienza a desaparecer después de 15 min. Se leyó la absorbancia en el espectrofotómetro Thermo scientific, modelo Genesis 30 usando una longitud de onda de 533 nm.

Se ajustó el instrumento a cero de absorbancia con el estándar que no contenía aluminio.

Tratamiento de la muestra

Se tomaron 2 5mL de muestra, o una porción diluida a 25 mL, en un erlenmeyer se añadieron unas gotas de indicador mixto y se tituló con H_2SO_4 0.02 N hasta obtener un color rosa pálido. Se registró la lectura y se descartó la muestra. Para dos muestras similares a temperatura ambiente se añadió la misma cantidad de H_2SO_4 0.02 N utilizado en la titulación y 1 mL en exceso.

Para una muestra se añadió 1 mL de solución de EDTA. Esto sirvió como blanco debido a la formación del complejo con el aluminio presente y compensación de color y turbidez. Para ambas muestras se agregó 1 mL de ácido ascórbico, 10 mL de tampón de reactivo y 5mL de reactivo de tinción de trabajo.

Se colocó el instrumento a cero de absorbancia con ayuda del blanco EDTA. Después de 5 a 10 minutos de tiempo de contacto, se leyó la absorbancia y se

determinó la concentración de aluminio a partir de la curva de calibración previamente preparada.

El cálculo de aluminio se expresa en mg/L:

$$\text{mg Al}^{3+}/\text{L} = \frac{\mu\text{g Al (in 50 mL final volumen)}}{\text{mL sample}}$$

PLAN DE VALIDACIÓN

Linealidad

Para evaluar la linealidad del método se prepararon 7 diluciones de la solución intermedia de aluminio (5 ppm) comprendiendo los niveles de 0.06 - 0.38 ppm. Se hicieron 3 curvas de calibración de las cuales se escogió la que presentó mayor coeficiente de determinación.

Rango lineal

Se determina teniendo en cuenta la curva de calibración, observando el intervalo con mayor linealidad.

Límite de detección

Se realizaron 7 mediciones de los blancos independientes, luego se calculó la desviación estándar y posteriormente se halló el límite de detección instrumental con la siguiente ecuación: $LDI = 1.645 S_b$, donde S_b , es la desviación estándar de los blancos. Para hallar el límite de detección del método se realizaron 7 mediciones de blancos de reactivos, a los cuales se les calculó el promedio y desviación estándar, necesarios para calcular el LD.

Límite de cuantificación

Para hallar este parámetro se realizaron 7 mediciones de blancos de reactivos, a los cuales se les calculó el promedio y desviación estándar y posteriormente se calculó el límite de cuantificación.

Precisión

Se evaluó como repetibilidad y reproducibilidad intermedia, se expresan como coeficiente de variación.

Repetibilidad: Se evaluó a tres niveles de concentración, aplicándose el procedimiento analítico descrito, bajo las mismas condiciones operativas (día, analista, equipo). Las determinaciones se hacen por triplicado.

Reproducibilidad intermedia: Se evaluó a tres niveles de concentración, aplicándose el procedimiento analítico descrito, bajo diferentes condiciones operativas (día, analista, equipo). las mediciones se hicieron por triplicado.

Exactitud

Se evaluó a tres niveles de concentración como porcentaje de error, y porcentaje de recuperación, en este último caso, se doparon muestras con concentraciones, que comprenden el intervalo, bajo medio y alto. Las determinaciones se hicieron por triplicado.

de 0.060 a 3.800 mg/L de aluminio. A los datos se les calcularon los coeficientes de variación, que oscilaron entre, 1.563-1.950 cuyos valores son menores al 5%.

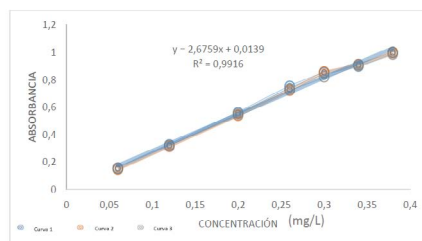


Figura 1. Curvas de calibración para la determinación de aluminio mediante espectrofotometría visible

Fuente: elaboración propia

En las curvas realizadas se observa que la linealidad se pierde a partir de concentraciones superiores a 0.3mg/L, ya que las curvas de aluminio presentan adecuada linealidad hasta ese valor. Por tal motivo se determinó que el intervalo más apropiado para continuar la validación es de 0.060-0.300 en el cual se tiene la certeza que proporcionará un coeficiente de determinación más cercano a 1.

A continuación, se presentan los coeficientes individuales de cada gráfica, ya que solo se escogió una para hacer las determinaciones de aluminio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Linealidad e intervalo de trabajo

Se realizaron curvas de calibrado en el mismo día en el intervalo de concentración

Tabla 1.

Coefficientes individuales de las tres curvas en el intervalo de 0.06 – 0.3 mg/L

Coefficientes	Curva 1	Curva 2	Curva 3
Pendiente	2.9298	2.9332	2.840
Intercepto	-0,0226	-0.0300	-0.0153
R ²	0.9993	0.9990	0.9990
R	0.9996	0.9995	0.9995

Fuente: elaboración propia

Límite de detección y cuantificación

Para hallar el límite de detección del método, se prepararon 7 blancos de reactivos a los cuales se les calculó la concentración obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 2.

Concentraciones de los blancos

Medidas	Concentración (mg/L)
1	0.012
2	0.011
3	0.011
4	0.009
5	0.009
6	0.009
7	0.011
$\bar{X}$	0.010
S	0.001

Fuente: Elaboración propia

Precisión

La precisión se determinó en términos de repetibilidad y reproducibilidad intermedia

Repetibilidad

Tabla 3.

Medidas para repetibilidad

Medidas	Estándar bajo (0.060 mg/L)	Estándar medio (0.120 mg/L)	Estándar alto (0.260 mg/L)
1	0.061	0.119	0.249
2	0.059	0.119	0.251
3	0.058	0.118	0.252
$\bar{X}$	0.059	0.119	0.251
S	1.230E-03	9.030E-04	1.527E-03
%CV	2.100	0.760	0.610

Fuente: elaboración propia

Exactitud

Porcentaje error

Se realizaron en total nueve mediciones a tres niveles de concentración obteniéndose los siguientes porcentajes de error.

Tabla 4.

Medidas para hallar el porcentaje de error

Medidas	Estándar bajo (0.060 mg/L)	Estándar medio (0.120 mg/L)	Estándar alto (0.260 mg/L)
1	0.061	0.119	0.249
2	0.059	0.119	0.251
3	0.058	0.118	0.252
$\bar{X}$	0.059	0.119	0.251
S	1.230E-03	9.030E-04	1.527E-03
%E	1.300	1.200	3.610

Fuente: elaboración propia

Incertidumbre

El cálculo y estimación de la incertidumbre de medición para reportar los resultados en la implementación del método se presentan en el ANEXO D.

Tabla 5.

Incertidumbre a nivel bajo, medio y alto

Reporte de incertidumbre	
Rango bajo	0.060 ± 0.011
Rango medio	0.120 ± 0.009
Rango alto	0.260 ± 0.011

Fuente: elaboración propia

CONCLUSIONES

Se validó el método de Eriocromo Cianina R útil para la determinación de aluminio en muestras de agua mediante espectrofotometría Visible, en el laboratorio de investigación y calidad ambiental del SENA, proporcionando valores en los parámetros de validación como son linealidad, exactitud, precisión dentro de niveles permitidos y evidenciando que el método puede ser aplicado bajo las condiciones operativas del laboratorio. Sin embargo, es necesario reconsiderar la forma de hallar el límite de cuantificación del método.

El método de eriocromo cianina R es adecuado para determinar concentraciones de aluminio en el rango de 0.06-0.3 mg/L, pero para concentraciones inferiores a estas no es adecuado, por lo cual se recomienda revalidar el método y escoger el primer punto de la curva de calibrado como límite de cuantificación. Además, se recomienda

que la primera concentración de la curva de calibrado sea más baja que 0.06 mg/L.

La aplicación del método espectrofotométrico se llevó a cabo con una muestra de agua potable de un filtro del SENA, proporcionando resultados repetibles, pero por debajo del primer punto de la curva de calibrada propuesta, así que no fue posible calcular su concentración real con certeza.

REFERENCIAS

- APWA AWWA WPCF. (2012). Métodos estándares para la examinación de agua y agua residuales. Ed 22. Washington.
- Al-kindy, S. M. Z., Al-hinai, A., Al-rasbi, N. K., Suliman, F. E. O., & Al-lawati, H. J. (2015). Determinación espectrofluorimétrica de aluminio en muestras de agua usando N-((2-hidroxinaftalen-1-il) metileno) acetilhidrazida. *Investigación Integrativa de Medicina*, 9(4), 601–609. <http://doi.org/10.1016/j.jtusci.2015.03.009>.
- Brack, W., Dulio, V., Ågerstrand, M., Allan, I., Altenburger, R., Brinkmann, M., Vrana, B. (2017). Revisión de la directiva sobre el agua de la Unión Europea: Recomendaciones para una evaluación y gestión más eficientes de la contaminación química en los recursos hídricos superficiales europeos. *La ciencia del medio ambiente total*. 576, 720–737. <http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.104>.
- Cogollo, J. (2010). Clarificación de aguas

usando coagulantes polimerizados: Caso de hidroxiclورو de aluminio. Dyna.78(165).18-27. <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/25636/39133>

actuadores: química. 239 .17–27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.133>

Eurolab España.P.PMorillas y colaboradores. (2016). Guía Eurachem:La adecuación al uso de los métodos analíticos-Una guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados.www.eurachem.org.

Fernandez, R. (2012). Contaminación con aluminio en sangre en personas dializadas en dos hospitales de Colombia.Costarr Salud Pública. 21(2).58-64. <http://www.scielo.sa.cr/pdf/rcsp/v21n2/art03v21n2.pdf>

Ministerio de la protección social ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. (2007). Resolución 2115 .22 de junio de 2007.

Organismo nacional de acreditación en Colombia(ONAC). (2010). La Acreditación en Colombia. Recuperado en: http://www.onac.org.co/anexos/documentos/DocumentosPDFDescarga/cartilla_acreditacion.pdf Organización internacional de normalización/ Comisión electrónica internacional(ISO/ IEC). (S.f). ISO/IEC 17025:2005. Plataforma de navegación. Recuperado en: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:isoiec:17025:ed-2:v1:es>Ranaa, S., Mittal, S., Singhb, N., Singhb, J Banks, C. (2017). Electrodo de pantalla impresa base modificada Schiff para la determinación selectiva de aluminio en nivel de trazas. Sensores y