

Evaluación Analítica para las Determinaciones de Sodio y Potasio en Aguas por Espectroscopia de Emisión Atómica

Jose Jaimes^{a*}, Carlos Severiche^b y Fredy Colpas^c

^aUniversidad de Cartagena, Campus Piedra de Bolívar, Cartagena de Indias, Colombia.

^bUniversidad Tecnológica de Bolívar, Campus de Ternera, Cartagena de Indias, Colombia.

^cUniversidad de Cartagena, Campus San Pablo, Cartagena de Indias, Colombia.

*E-mail: jjaimesmor@yahoo.es

Recibido 1de Julio de 2014, Aceptado 30 de Septiembre 2014

Resumen

La meta de un análisis químico de aguas es generar resultados correctos y confiables, constituye un factor clave para la prestación de servicios analíticos. En este trabajo se hizo la evaluación analítica para las determinaciones de sodio y potasio en aguas por espectroscopia de emisión atómica. Se trabajaron muestras de agua de diferente procedencia, siguiéndose estrictamente los protocolos de verificación. Se encontraron resultados satisfactorios al ser preciso con coeficientes de variación <10%, veraz debido a que no presenta sesgo significativo y una concentración mínima a reportar de 0.5 mg/L para ambos parámetros. Se concluye entonces que es un método de referencia para otros laboratorios que deseen aplicarlo, además de ser una guía a nivel internacional.

Palabras clave: Agua, emisión atómica, sodio, potasio

1. Introducción

Las descargas municipales, industriales, agrícolas y los vertimientos de residuos oleosos de la actividad marítima y portuaria, así como la actividad petrolera, son las principales fuentes de contaminación y deterioro de las aguas, ocasionando la presencia de tóxicos orgánicos, metales pesados, sólidos suspendidos, microorganismos patógenos y nutrientes a los ambientes, los cuales afectan el bienestar de los ecosistemas y la calidad de vida de los grupos humanos presentes en la región [1]. La calidad del agua está afectada por diversos factores como los usos del suelo, la producción industrial y agrícola, los aumentos de población, y sus impactos relacionados, continúan ejerciendo una gran presión sobre los recursos de agua alrededor del mundo [2]. Al mismo tiempo, el aumento de residuos municipales y vertimientos, aguas de desagüe y productos derivados de la industria, además de los efectos climáticos globales y desequilibrios ecológicos comprometen aún más la calidad del agua [1,3].

Como consecuencia de un desarrollo acelerado de la urbanización, el desarrollo industrial, las actividades agrícolas y mineras; se enfrenta, en la actualidad, grandes problemas, entre los que destaca la disminución acelerada de la disponibilidad de agua en las zonas más pobladas y la creciente contaminación de los cuerpos de agua, susceptibles de servir como fuentes de abastecimiento; esto ha propiciado un aumento en la extracción y el consumo de agua que se traduce en una mayor generación de aguas residuales [4] Las aguas residuales, al descargarse sin tratamiento a los cuerpos receptores, perjudican sus usos legítimos y disminuyen su potencial de aprovechamiento, por lo que,

posiblemente, en el futuro cercano se presentarán déficit críticos en algunas regiones, lo que plantea un serio desafío para las autoridades a cargo de su administración y distribución. Las aguas naturales utilizadas para el consumo humano pueden ser aguas de lluvia, pozos, ríos y lagos, que pueden contener diversas clases de sólidos en suspensión en distintas proporciones [5]. En las aguas subterráneas, la procedencia de estos sólidos está relacionada con la disolución de los estratos minerales por las aguas y los procesos de lixiviación de rocas de distinta composición. Cambios en la composición del agua pueden observarse, por línea vertical, en las capas acuosas subterráneas en las que podemos encontrar sales de calcio, sodio, potasio, magnesio, hierro, entre otras [6].

El sodio es el elemento más abundante de los elementos alcalinos, hallándose sus compuestos extensamente distribuidos en la naturaleza; ocupa el sexto lugar entre los elementos más abundantes. Los niveles de sodio en aguas subterráneas varían mucho, pero normalmente fluctúan entre 6 y 500 mg/L dependiendo del área geográfica [1,4]. Los niveles más altos pueden estar relacionados con suelos salinos. En las aguas superficiales, la concentración de sodio puede ser menor que 1 mg/L o exceder de 300 mg/L; el potasio, sin embargo, en aguas potables rara vez alcanza los 20 mg/L, pero en salmueras puede contener más de 100 mg/L [6]. El sodio está en el agua en mayor concentración que el potasio. La presencia de sodio y potasio no es perjudicial para la salud, a menos que alcancen concentraciones muy elevadas, habiéndose encontrado correlación entre concentraciones altas de sodio y enfermedades coronarias, hipertensión y enfermedades renales y hepáticas. En el agua dulce, los niveles más altos de



sodio se encuentran en los ríos de tierras bajas y en el agua subterránea, mientras que en tierras altas, tendrán un contenido de este elemento relativamente bajo. Los niveles de sodio y potasio más elevados son los que están relacionados con el agua subterránea en aquellos lugares donde hay abundancia de depósito de mineral de estos compuestos o donde ha habido contaminación por filtración salina [5,6].

El potasio y el sodio son elementos abundantes en la corteza terrestre. En aguas, tanto superficiales como subterráneas, habitualmente los contenidos de Na son superiores (> 5 mg/L) mientras que las concentraciones habituales de K son 2.3 y < 10 mg/L, respectivamente. Su determinación colorimétrica, engorrosa y poco sensible, ha sido ventajosamente reemplazada por los métodos de espectroscopia atómica, cuya combinación satisfactoria de factores como sencillez, costo y sensibilidad, la hacen adecuada para el análisis de aguas. Cuando los átomos de un elemento sufren una excitación por una llama, emiten radiaciones de longitudes de onda determinada cuya intensidad se puede medir y resulta proporcional a la concentración del elemento en la muestra original. Para Na y K, las longitudes de onda seleccionadas son 589 y 766.5 nm, respectivamente [10].

En el presente trabajo se llevó a cabo el cálculo del límite de detección, límite de cuantificación, cálculo de precisión y exactitud de las determinaciones de sodio y potasio en aguas por espectroscopia de emisión atómica

2. Parte experimental

El Método de referencia aplicado es el descrito en la edición 22 de los Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales, métodos 3500-K A y B y 3500-Na. [10], es aplicable a aguas naturales, aguas de proceso, aguas residuales y aguas tratadas. La alta turbiedad puede interferir al no permitir un flujo estable y reproducible de muestra hacia el sistema de vaporización (nebulizador-llama), obstruir el capilar de la cámara de nebulización, o incluso tupir el quemador. La turbiedad puede eliminarse con una filtración previa. Las muestras deben conservarse previamente acidificadas en frascos plásticos para evitar errores por exceso debido a lixiviación del vidrio. Algunos iones pueden interferir cuando se hallan en altas concentraciones, no habituales en aguas naturales y potables [10] Las muestras deben colectarse en frascos de plástico limpios con ácido nítrico. Las muestras con turbiedad alta deben ser filtradas por papel de filtro o membrana de $0.45 \mu\text{m}$ antes de analizarse, con el fin de eliminar la materia suspendida. Pueden almacenarse a temperatura ambiente hasta seis meses, previa filtración (si necesaria) y acidificación con HNO_3 a $\text{pH} < 2$.

Equipos, Materiales Y Reactivos

Frascos volumétricos de distintos volúmenes, Material de vidrio y/o plástico auxiliar, Espectrofotómetro de absorción atómica Thermo Elemental, Solaar M5, equipado con quemadores de 5

10 cm de longitud de ranura. Para la preparación de reactivos, patrones y muestras, se empleará agua desionizada. Todos los reactivos son de grado analítico, excepto se indique alguna especificación. Solución Madre de cada metal: utilizar soluciones comerciales y trazables. Como alternativa, pueden prepararse en el laboratorio, así, secar en estufa alrededor de 0.5 g de cloruros de sodio y de potasio, pesar 0.2542 g de NaCl y 0.1907 g de KCl, disolver con agua, agregar 1 mL de ácido nítrico concentrado y enrasar a 100 mL; verificar que el $\text{pH} < 2$. Las concentraciones resultantes son de 1 mg/mL de cada metal. Su estabilidad, guardada en frasco plástico, es de seis meses. Soluciones Patrón de Sodio y Potasio: se preparan con agua desionizada a partir de diluciones adecuadas de la Solución Madre y con adición de ácido nítrico concentrado a fin de garantizar $\text{pH} < 2$. Pueden guardarse en frascos plásticos hasta por seis meses

Procedimiento

Las condiciones ambientales no son críticas para la realización de este ensayo. Preparación de la curva de calibración; Siempre que sea posible, es deseable analizar con una sola curva de calibración, a todas las muestras de un lote. Para ambos elementos hasta 10 - 15 mg/L, el comportamiento es lineal. El empleo de ajuste cuadrático permite trabajar hasta 30 mg/L. No obstante, el empleo de dos curvas, una para intervalo bajo y otra para alto, puede ser una mejor variante, en particular para Na dado los niveles habitualmente superiores en las muestras. En todo caso, consultar las curvas para cada elemento. El coeficiente de correlación de la curva obtenida, debe ser < 0.995 . Como alternativa, el método de interpolación con dos patrones, aunque más lento, puede mejorar precisión y exactitud. Verificar la calibración analizando un blanco y un patrón de chequeo (con una concentración preferiblemente intermedia respecto al intervalo utilizado), preferiblemente cada 10 muestras y al final de la corrida. Si la concentración del patrón de chequeo está fuera del intervalo 90 - 110% de la concentración esperada, indica un problema potencial. Si está fuera del intervalo 80 - 120% , interrumpir el análisis, corregir el problema y repetir la calibración y el análisis de las muestras corridas desde la última verificación aceptable. Es aconsejable analizar todos los patrones de forma aleatoria durante la corrida de las muestras, bien identificándolos como muestras o mediante la opción de "referencia QC". El que alguno incumpla no es excluyente y debe valorarse en conjunto el cumplimiento de todos los indicadores de calidad, lo cual puede incluir muestras certificadas, de control interno y para muestras digeridas, añadido-recobrado. Si la emisión de una resultase mayor que la del mayor patrón, es necesario repetir el proceso mediante la lectura de diluciones de la muestra. Para esto, debe realizarse como mínimo dos diluciones, se calculará el coeficiente de variación y si éste no supera 10% , se informará el valor promedio; en estos casos, es necesario multiplicar previamente por el factor de dilución.

Cálculos Y Presentación De Resultados

Los resultados se expresarán con una cifra decimal. Se debe consultar los datos de la curva vigente para

informar aquellos resultados que resulten menores al límite de cuantificación. Para evaluar; Precisión, como reproducibilidad interna mediante el análisis de una muestra control; y Exactitud, preferiblemente por cada lote, analizar una muestra de concentración conocida o un añadido-recobrado

3. Resultados y discusión

De acuerdo con los protocolos de verificación se evaluaron los siguientes parámetros: límite de detección, límite de cuantificación, precisión y exactitud [13]. Seguidamente se exponen e interpretan los resultados obtenidos en los ensayos de verificación del método, que se realizaron siguiendo el procedimiento de análisis referenciado, los datos descritos se obtuvieron con muestras de agua potable, superficial, residual o de pozo, así como con muestras certificadas, internas de control rutinario y las empleadas en las pruebas de desempeño del Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (IDEAM) y Mollabs.

Límites de detección y cuantificación, este parámetro de calidad analítica, se halló con lecturas de analizarse al menos 7 blancos, los datos se muestran en la Tabla 1, apoyándose en la desviación estándar de estos.

Tabla 1. Límites de detección y cuantificación

Metal	Na		K	
Límite de detección (3S) (mg/L)	0 .055	0 .064	0 .048	0 .072
Límite de cuantificación (10S) (mg/L)	0 .058	0 .073	0 .055	0 .080

Precisión, para el hallazgo de este parámetro estadístico de calidad analítica, se utilizó la reproducibilidad interna, los datos de se muestran en la Tabla 2, a pesar de tratarse de reproducibilidad interna, sujeta a mayores fuentes de variación que la repetibilidad, al comparar respecto a los criterios de ésta según Horwitz, los resultados son satisfactorios [14] La reproducibilidad interna (expresada como CV%), se obtuvo del análisis de muestras certificadas y también de muestras de agua potable analizadas durante varios meses y generalmente por más de un analista.

Tabla 2. Repetibilidad con muestras agua potable y certificadas

Muestra	Na			K		
	mg/L	n	CV (%)	mg/L	n	CV (%)
LOW 07	23.5	14	4.5	3.2	4	2.6
HIGH 07	23.3	14	4.5	3.2	4	1.3
Llab 08	14.5	18	0.9	1.9	6	2.5
Hlab 08	12.0	17	1.0	1.6	5	3.1
Llab 09	11.3	16	1.0	1.5	9	1.6
Hlab 09	14.0	13	1.0	1.9	8	1.0
Llab 10	14.1	31	1.0	2.4	26	2.6
Hlab 10	22.6	31	0.9	21.2	26	1.9
Llab 11	4.1	26	1.5	0.8	23	4.2
Hlab 11	14.9	26	1.3	3.3	23	1.4
Llab 12	12.9	11	2.2	2.0	9	2.1
Hlab 12	16.7	11	1.3	2.7	9	1.8

Para las muestras a las que se ha hecho dilución por encontrarse por encima del intervalo de trabajo de la curva de calibración, los resultados Se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Repetibilidad con muestras de diferente procedencia

Tipo de agua	Na		K	
	CV%	n	CV%	n
superficial	2.0 (0.02-4.5)	23	1.5 (0.7-2.2)	2
residual	2.0 (0.9-3.2)	6	X	X
pozo	1.7(0.05-9.5)	177	X	X
potable	1.6 (0.4-3.1)	4	X	X

Exactitud, las pruebas de desempeño del IDEAM, muestras certificadas, pruebas interlaboratorio Mollabs, añadido-recobrado y patrones internos el derrotero para la consecución de este parámetro de calidad analítica [15] En las Pruebas IDEAM, se tienen resultados en Na de 70 y 100 puntos en 2004 y 2005, respectivamente y K 100 puntos en ambas, de 2007 a 2011, 100 puntos para ambos

elementos. En la Tabla 4, se evidencian los resultados de los ejercicios de intercalibración Mollabs.

Tabla 4: Intercalibración de Mollabs (Zscore)

Número	Tipo	Fecha	K	Na
IML-001-09	potable	feb-09	- 0.20	- 0.33
IML-006-09	potable	nov-09	- 0.07	x
IG 0310	potable	abr-10	- 0.60	0.00

En la Tabla 5, se relaciona el Análisis de muestras certificadas IDEAM, RTC, demostrándose, que en todo el rango de trabajo el método presenta satisfactoria exactitud

Tabla 5. Análisis de muestras certificadas IDEAM, RTC

Muestra	Na			K		
	N*	Zscore+	CV (%)	N*	Zscore+	CV (%)
(QC112)	4	0.38/1.15	1.7	6	-0.27/0.56	1.7
IB 2011	6	-0.02/1.56	3.9	5	0.34/0.67	0.9
IA 2011	9	0.36/1.55	2.2	5	-0.16/0.15	0.6
(QCI P1)	16	-1.12/-0.16	2.1	11	-0.74/0.87	2.8
IB 2010	1	0.72	xx	1	0.52	xx
IA 2010	13	-0.63/1.88	3.0	16	-0.45/0.82	1.9
(QC110)	13	-0.11/1.04	1.4	12	-0.17/0.42	2.8
IB 2009	13	0.35/1.68	2.0	11	-0.67/0.49	2.5
IA 2009	11	-0.82/0.33	1.4	13	-0.79/0.43	2.8
(QCI)	7	-0.74/0.12	1.6	7	-0.45/0.38	2.0
IB 2008	7	0.31/1.85	2.9	6	-0.11/0.24	1.0
IA 2008	15	-1.03/1.60	3.3	12	-0.90/0.30	2.0
(QL)	12	-0.71/0.41	1.7	1	-0.30	xx
IB 2007	11	0.55/1.33	1.3	2	-0.66/0.10	4.4
IA 2007	5	-1.09/-0.12	2.3	3	-0.68/-0.34	1.0

Por último, las pruebas de añadido-recobrado presentan para analizado satisfactoriamente en una muestra de agua potable con valores de 102.4% (K) y 96.6% (Na), lo cual trae como consecuencia que el método estandarizado presenta adecuadas características de desempeño, al ser preciso y veraz.

Con respecto a concentraciones bajas y para el establecimiento de la concentración mínima a reportar y dado que, la legislación colombiana para agua potable no considera un valor máximo aceptable para Na ni K, además que sólo para Na la legislación europea considera 200 mg/L y USEPA como límite de advertencia 20 mg/L y que la inmensa mayoría de aguas, presentan concentraciones superiores a 2 mg/L, la concentración a reportar de 0.5 mg/L para ambos elementos, se considera satisfactoria para el análisis de agua.

4. Conclusiones

El método estandarizado se fundamenta en aprovechar las potencialidades de la espectroscopia de emisión atómica, proporciona una técnica fiable y rápida, presenta adecuadas características de desempeño, al ser preciso (coeficientes de variación <10%), veraz (no presenta sesgo significativo), con un adecuado intervalo de concentración y una concentración mínima a reportar se estima en 0.5 mg/L para ambos parámetros. Se vuelve entonces un método de referencia para otros laboratorios que deseen aplicarlo en Colombia, al estar estos parámetros acreditados ante el IDEAM, ya que pueden reportar resultados correctos y confiables, además de ser una guía a nivel internacional.

5. Referencias

- Álvarez, J. y tres autores. Calidad Integral del Agua Superficial en la Cuenca Hidrológica del Río Amajac, Revista Información Tecnológica, 19(6), 21-32 (2008).
- Barros, A. y tres autores. Determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry, with dissolution in ethanol as a single sample preparation step, Fuel, 93(3), 381-384 (2012).
- Quintero, L. y cuatro autores. Determinación de indicadores para la calidad de agua, sedimentos y suelos, marinos y costeros en puertos colombianos, Revista Gestión y Ambiente, 13(3), 51-64 (2010).
- Contreras J. y tres autores. Determinación de metales pesados en aguas y sedimentos del Río Haina, Revista Ciencia y Sociedad, 29(1), 38-71 (2004).
- Can, A. y cuatro autores. Evaluación de la relación de adsorción de sodio en las aguas del río tulancingo, estado de hidalgo, Mexico. Terra Latinoamericana, 26(3), 243-252 (2008).
- Osicka, R. y Giménez, M. Determinación del contenido de Sodio y Potasio en aguas naturales subterráneas por fotometría de llama, Comunicaciones Científicas y Tecnológicas, Resumen: E-068, (2004).
- Álvarez, J. y tres autores. Calidad Integral del Agua Superficial en la Cuenca Hidrológica del Río Amajac, Revista Información Tecnológica, 19(6), 21-32 (2008). Contreras J. y tres autores. Determinación de

- metales pesados en aguas y sedimentos del Río Haina, Revista Ciencia y Sociedad, 29(1), 38-71 (2004).
8. Osicka, R. y Giménez, M. Determinación del contenido de Sodio y Potasio en aguas naturales subterráneas por fotometría de llama, Comunicaciones Científicas y Tecnológicas, Resumen: E-068, (2004).
 9. Can, A. y cuatro autores. Evaluación de la relación de adsorción de sodio en las aguas del río tulancingo, estado de hidalgo, Mexico. Terra Latinoamericana, 26(3), 243-252 (2008). Osicka, R. y Giménez, M. Determinación del contenido de Sodio y Potasio en aguas naturales subterráneas por fotometría de llama, Comunicaciones Científicas y Tecnológicas, Resumen: E-068, (2004).
 10. APHA-AWWA-WEF (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th Edition. 3-87 y 3-88, método 3500-K A y B; 3-96 a 3-98, método 3500-Na A y B
 11. APHA-AWWA-WEF (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th Edition. 3-87 y 3-88, método 3500-K A y B; 3-96 a 3-98, método 3500-Na A y B
 12. APHA-AWWA-WEF (2012) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th Edition. 3-87 y 3-88, método 3500-K A y B; 3-96 a 3-98, método 3500-Na A y B
 13. Severiche, C. y González, H. Determinación de Fosfatos en Aguas por Método Colorimétrico. Validación del Método, Revista Química Hoy, 2(3), 28-32 (2012).
 14. Chamorro, X. y tres autores. Montaje y validación del método de análisis por combustión y detección por infrarrojo no dispersivo para determinación de carbono orgánico total (COT) en agua, Revista Luna Azul, 30, 10-23 (2010).
 15. Velázquez, M., Pimentel, J. y Ortega, M. Estudio de la distribución de boro en fuentes de agua de la cuenca del río Duero, México, utilizando análisis estadístico multivariado, Rev. Int. Contam. Ambient, 27(1), 9-30 (2011).