

Idoneidad del método de análisis de magnesio en agua potable por absorción atómica con curva de calibración cuadrática

Fitness analysis method for magnesium in drinking water with atomic absorption using quadratic curve calibration

Esteban Pérez-López¹

Fecha de recepción: 21 de enero del 2014

Fecha de aprobación: 15 de abril del 2014

Pérez-López, E. Idoneidad del método de análisis de magnesio en agua potable por absorción atómica con curva de calibración cuadrática. *Tecnología en Marcha*. Vol. 27, N° 4, Octubre-Diciembre. Pág 22-29.

¹ Máster en Sistemas Modernos de Manufactura y Bach. en Laboratorista Químico. Universidad de Costa Rica. Correo electrónico: estebanperezlopez@gmail.com

Palabras clave

Química; método; magnesio; agua potable; absorción atómica; curva de calibración; lineal; cuadrática.

Resumen

Debido a la importancia del análisis químico cuantitativo en la investigación, el control de calidad, la venta de servicios y otras áreas de interés, y las limitaciones que presentan algunas metodologías de análisis instrumental para la cuantificación con curva de calibración lineal -a veces debido a los cortos rangos dinámicos lineales del analito o por limitantes de la técnica en sí-, surge la necesidad de indagar más sobre la conveniencia de utilizar curvas de calibración cuadráticas para la cuantificación analítica, con lo cual se busca demostrar que es un modelo de cálculo válido para el análisis químico instrumental.

Para ello se tomó como base un método de análisis mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica, y en particular una determinación de magnesio en una muestra de agua potable del sector de Tareas Norte de Grecia, empleando una curva de calibración no lineal y específicamente una curva con comportamiento cuadrático, la cual fue comparada con los resultados obtenidos para el mismo análisis con una curva de calibración lineal. Los resultados muestran que la metodología es válida para la determinación mencionada con toda confiabilidad, ya que las concentraciones que se obtuvieron son muy similares y, según la prueba de hipótesis empleada, se pueden considerar iguales.

Key words

Chemistry; methods; magnesium; drinking water; atomic absorption; calibration curve; linear; quadratic.

Abstract

Because of the importance of quantitative chemical analysis in research, quality control, sales of services and other areas of interest, and the limiting of some instrumental analysis methods for quantification with linear calibration curve, sometimes because the short linear dynamic ranges of the analyte, and sometimes by limiting the technique itself, is that there is a need to investigate a little more about the convenience of using quadratic curves for analytical quantification, which seeks demonstrate that it is a valid calculation model for chemical analysis instruments. To this was taken as an analysis method based on the technique and atomic absorption spectroscopy in particular a determination of magnesium in a sample of drinking water Tareas sector Northern Greece, employing a nonlinear calibration curve and a curve specific quadratic behavior, which was compared with the test results obtained for the same analysis with a linear calibration curve. The results show that the methodology is valid for the determination referred to, with all confidence, since the concentrations are very similar, and as used hypothesis testing can be considered equal.

Introducción

En el amplio ramo de la química analítica instrumental, la modalidad de cuantificación y el cálculo de las concentraciones de un analito pueden variar, según lo que se esté analizando y el instrumento o método que se utilice. Es por ello que en este estudio se plantea como parámetro de comparación la ya conocida, aceptada e inapelable modalidad de cálculo por el método de mínimos cuadrados lineales, con ecuaciones del tipo $y = mx + b$. Esta metodología se aplica tanto

en las determinaciones cuantitativas con diferentes técnicas de análisis como las cromatografías: de gases (CG), de líquidos (HPLC), de iones (CI); así como en las espectroscopías: ultravioleta visible (UV-Vis), absorción atómica (AA), emisión atómica (EA); entre muchas otras técnicas instrumentales de todos los tiempos.

En vista de la necesidad de contar con otras alternativas para cuando se hace difícil, y a veces hasta imposible, lograr linealidad por limitaciones propias del método o de la técnica instrumental en sí, nos

dimos a la tarea de estudiar la idoneidad de la utilización de la curva de calibración cuadrática para la cuantificación en química analítica instrumental, cuando no es posible hacerlo de forma lineal, sin importar cuál sea la limitante que ocasiona la falta de linealidad.

En *matemática* elemental, una función cuadrática o función de segundo grado es una *función polinómica* definida como: $y = ax^2 + bx + c$; y es aquella donde a , b y c son números reales cualquiera y “ a ” distinto de cero, ya que si es cero nunca será una parábola. (Colegio24hs, 2004).

Como ilustra Harris (2007) en un ejercicio que plantea, la modalidad de cálculo de concentraciones en química analítica, y en especial en el análisis instrumental con curvas de calibración cuadrática, es una herramienta válida, aunque se sabe que es poco utilizada por los laboratorios de análisis de la actualidad, y siempre ha tenido sus oponentes.

Para este estudio nos enfocamos en la técnica de espectroscopía de absorción atómica y en el caso específico del análisis de magnesio en agua potable, por tratarse de un método con un rango dinámico lineal muy limitado, ya que por encima de 1 mg/L se pierde linealidad en los métodos de este elemento sin importar la matriz; además de lo ya conocido de la absorción atómica y sus limitantes a concentraciones elevadas, por la poca radiación que llega al detector.

Fundamento

La técnica de absorción atómica es aquella capaz de cuantificar elementos metálicos de manera efectiva. “La base de la espectroscopía de absorción atómica (EAA) la entregó Kirchhoff al formular su ley general: ‘cualquier materia que pueda emitir luz a una cierta longitud de onda también absorberá luz a esa longitud de onda’. El significado práctico de esto fue recién desarrollado en 1955 por el australiano Walsh, apareciendo los primeros instrumentos comerciales a principios de 1960” (Razmilic, s. f).

La técnica de absorción atómica es capaz de determinar y demostrar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico. El método consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular,

lo cual permite su identificación por medio de un detector especializado.

Los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (la luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular (Skoog, Holler y Nieman, 2001).

En el caso de las determinaciones con curva de calibración lineal, como se conoce la cantidad de energía que se pone en la llama, y la cantidad restante en el detector se puede medir, es posible calcular mediante la Ley de Beer-Lambert cuántas transiciones tienen lugar y así se obtiene la señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide (Skoog, Holler y Nieman, 2001).

El principio de funcionamiento de la técnica de absorción atómica radica en aspirar el analito en solución; este llega a medio de excitación térmico mediante plasma o calentamiento, donde el analito es vaporizado y atomizado, la alta temperatura provee la energía suficiente para promover los átomos a niveles de energía alto excitándolos. Estos átomos excitados volverán luego a su estado basal emitiendo la radiación absorbida (Pickering, 1980); la muestra, inyectada en el aparato en forma líquida, es atomizada en una fina bruma por medio de la llama, con lo que se desprende una energía que pasa a través de un filtro de interferencias, a fin de evitar radiaciones de otros elementos no deseables, para llegar a un detector que determina la corriente eléctrica resultante y de esta manera se lleva a cabo el análisis.

Mientras que la mayoría de las técnicas espectroscópicas se utilizan para el estudio y caracterización de moléculas o iones en su entorno cristalino, la espectroscopía de emisión y absorción atómica se usa casi exclusivamente para el análisis de átomos. Por consiguiente, la técnica resulta casi insuperable como método de análisis elemental de metales (Walton, 1983). Debido a esto se utilizó para la determinación de la concentración de magnesio en agua potable, ya que es un método muy confiable, además de que en las condiciones habituales, el error relativo del análisis de absorción atómica es del 1-2% (Skoog, 2005).

Es importante tener presente que los resultados del análisis de magnesio tienen interferencias en presencia de fosfatos, esto deriva en un error negativo que se sale totalmente de los parámetros aceptables del análisis. Esta interferencia se genera porque la absorción de la radiación por parte de los iones de magnesio es mucho menor cuando se encuentran en un medio rico en iones fosfato, ya que es muy probable que se dé la formación de fosfato de magnesio. No obstante, la incidencia y efecto de esta interferencia pueden reducirse en gran medida al agregarle a la muestra agentes liberadores como el cloruro de lantano, los cuales tienen una tendencia mucho mayor a unirse con los fosfatos, de manera tal que los átomos de magnesio son liberados para el análisis sin presencia de interferencias.

Dado que la investigación de magnesio la realizamos en agua potable, es necesario indicar que según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el agua potable no debe contener sustancias nocivas para la salud, es decir, contaminantes bioquímicos, químicos, tóxicos y radiactivos; debe tener una proporción determinada tanto de gases como de sales inorgánicas disueltas; debe ser incolora o translúcida, inodora y de sabor agradable.

También es necesario resaltar la importancia de los cationes y aniones presentes en el agua, que cumplen un papel de suma importancia en el agua potable. El organismo humano precisa de sales minerales para atender sus exigencias funcionales. Todos ellos deben mantenerse equilibrados para alcanzar la neutralidad, que solo se logra cuando se igualan las cantidades respectivas de aniones y cationes, expresados en pesos equivalentes (Muñoz, 1999).

Se entiende por agua dura la que contiene un alto nivel de minerales y posee cantidades variables de compuestos, en particular sales de magnesio y calcio, que son las causantes de la dureza del líquido, y el grado de dureza es directamente proporcional a la concentración de estas sales (Rodríguez, 2009).

El magnesio se presenta en el agua potable como carbonato de magnesio ($MgCO_3$), y junto con el calcio y el flúor, principalmente, son los que conforman la dureza del agua. En Costa Rica, el Reglamento para la Calidad del Agua (2005) indica los valores límites de $MgCO_3$ y así se calcula el contenido de magnesio. El calcio, aunque no es el foco de este estudio, está estrechamente relacionado con el magnesio y suele ser el catión mayoritario en las aguas.

La presencia de calcio en el agua potable la dota de "sabor" que dependerá del ión mayoritario presente (Mora, Alfaro, Portugués y González, 2000).

El magnesio y el calcio se relacionan con una gran variedad de procesos bioquímicos y fisiológicos, entre ellos la contractibilidad muscular, la excitabilidad nerviosa y los cálculos o "piedras" en las vías biliares y renales (López Silva, Rodríguez Fernández, Sánchez de Enciso Ruiz, Meijide Failde y Vázquez Seijas, 2007). Es por esto que de igual manera existen parámetros que establecen los valores equivalentes al porcentaje diario admisible recomendado.

Metodología

Para el estudio se procedió a trabajar el método para la determinación de magnesio en agua potable por espectrofotometría de absorción atómica y a cuantificar con dos metodologías de cálculo distintas: la cuantificación con curva de calibración lineal y la curva de calibración cuadrática, con el fin de comparar los resultados obtenidos y establecer si existen o no diferencias significativas entre los resultados obtenidos con ambos métodos de cálculo.

Se utilizó el modo de absorción, con una lámpara de cátodo hueco específica para magnesio, la longitud de onda de 285,2 nm, la llama utilizada de la mezcla de aire y acetileno en las proporciones y el flujo recomendados automáticamente por el espectrofotómetro marca Thermo, serie Solaar.

A partir de una solución madre certificada a 1000 mg/L, se preparó una segunda solución madre a 100 mg/L (diluendo 2,5 mL en 25 mL de agua desionizada), de la cual se preparó la curva de calibración para la determinación lineal, con concentraciones de 0,1 - 0,2 - 0,4 - 0,5 y 1,0 mg/L en balones de 50 mL, añadiendo 1 mL de cloruro de lantano al 10% como agente liberador del magnesio. Además se realizaron las diluciones correspondientes en balones de 50 mL para obtener las concentraciones deseadas para la determinación con la curva cuadrática, las cuales quedaron a 0,5 - 1,0 - 2,0 - 3,0 y 5,0 mg/L, con la misma adición de cloruro de lantano indicada anteriormente para la curva lineal.

Por último, para la determinación con la curva lineal se trabajó con muestras de agua potable por triplicado, para establecer el magnesio en éstas, diluyendo 5 mL en balones de 50 mL y luego una

alícuota de 10 mL en balones de 25 mL, con la adición proporcional del cloruro de lantano para obtener la misma concentración final de éste en las muestras. De igual manera, las muestras de agua potable para la determinación de magnesio por medio de la curva de calibración cuadrática se diluyeron 10 mL en balones de 25 mL, manteniendo la adición proporcional del cloruro de lantano.

La determinación se realizó con ambas curvas de calibración y se registraron las absorbancias respectivas para el procesamiento de los datos.

Resultados y discusión

Luego de realizadas las pruebas, primero se procesaron los datos de la curva lineal, los cuales reflejan, como se sabe, la idoneidad de este tipo de curva para la cuantificación. La figura 1 muestra la curva de calibración lineal, con una correlación aceptable

superior a 0,995 (r^2), para la determinación de magnesio en este caso de estudio.

Con esta curva de calibración cuantificamos tres muestras de agua potable, cuyos resultados se muestran en el cuadro 1 y nos permiten ver una gran precisión en los datos obtenidos, así como una concentración promedio de 6,74 mg/L de magnesio en el agua potable analizada, con un desvío relativo del 0,57%, el cual es muy bajo, ya que se espera que no sea mayor al 2%.

Seguidamente se analizaron los datos del magnesio con la curva de calibración cuadrática, para el cual se obtuvo la curva de calibración que se muestra en la figura 2. En esta se observa una buena correlación ($r^2 > 0,995$) de las absorbancias obtenidas con respecto a las concentraciones consideradas para este tipo de curva, lo cual es requisito para proceder con la cuantificación de manera confiable.

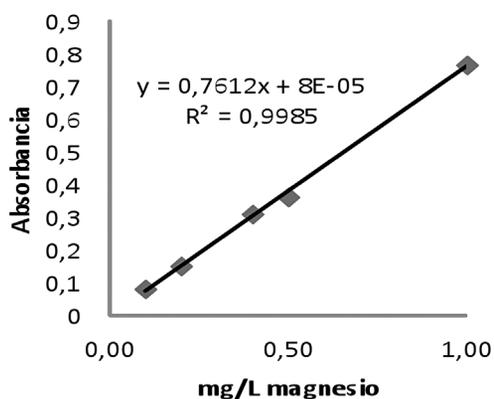


Figura 1. Curva de calibración lineal para la cuantificación de magnesio.

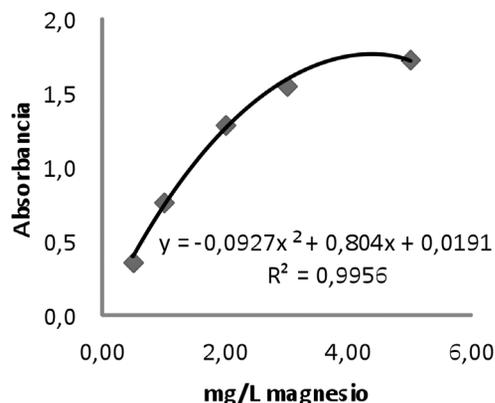


Figura 2. Curva de calibración cuadrática para la cuantificación de magnesio.

Cuadro 1. Resultados obtenidos de la determinación de magnesio en agua potable con la curva lineal.

MUESTRA	Absorbancia	mg/L sin factor de dilución	mg/L Mg con factor de dilución
1	0,204	0,268	6,77
2	0,204	0,268	6,77
3	0,202	0,265	6,70
		Prom.	6,74
		DS	0,04
		DSR%	0,57

Con la curva de calibración cuadrática se cuantificaron tres muestras de la misma fuente de agua potable, cuyos resultados se muestran en el cuadro 2. Este también permite ver una gran precisión en los datos obtenidos, así como una concentración promedio de 6,68 mg/L de magnesio en el agua potable analizada, con un desvío relativo del 0,25%, el cual es aún más bajo, y menor al 2%, que es el criterio máximo de aceptación para el desvío.

En la figura 3 se ilustran los resultados de la concentración de magnesio de las tres muestras de agua potable analizadas bajo cada modalidad (lineal:series1 y cuadrática:series2) y se observa en forma clara como los resultados individuales obtenidos son muy similares entre sí, lo que nos deja la satisfacción de observar que ambas determinaciones con distintas modalidades de cálculo son en apariencia válidas.

Debido a lo adecuado de la utilización de la curva de calibración lineal como modo de cuantificación en el análisis instrumental, es que en este estudio interesa demostrar si los resultados obtenidos con la curva de calibración cuadrática se pueden considerar iguales a los obtenidos con la curva de calibración lineal, para así dar como aceptada la realización de análisis con este tipo de curva de calibración cuando sea requerido, y para que los diferentes laboratorios de análisis físicoquímico que así lo requieran lo puedan poner en práctica.

Como evidencia contundente de la idoneidad o no de la curva de calibración cuadrática para la determinación, en este caso, de magnesio en agua potable, se procedió a realizar una prueba de hipótesis de la comparación de dos medias con varianzas conocidas y considerando un 95% de confianza en la prueba.

Cuadro 2. Resultados obtenidos de la determinación de magnesio en agua potable con la curva cuadrática.

MUESTRA	Absorbancia	mg/L sin factor de dilución	mg/L Mg con factor de dilución
1	1,495	2,638	6,66
2	1,499	2,651	6,69
3	1,496	2,641	6,67
		Prom.	6,68
		DS	0,02
		DSR%	0,25

Gráfico comparativo de los resultados de ambas curvas de calibración

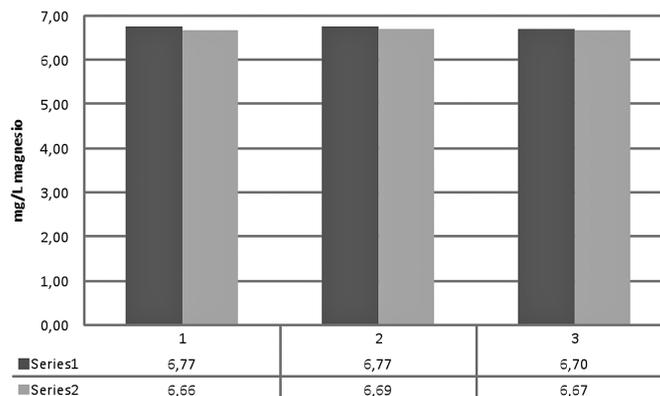


Figura 3. Comparación de los resultados de ambas curvas.

Para ello se plantea la hipótesis nula de que la media obtenida para el contenido en mg/L de magnesio en el agua potable, proveniente de la cuantificación con la curva de calibración lineal, es igual a la media obtenida para el contenido en mg/L de magnesio en el agua potable, que proviene de la cuantificación con la curva de calibración cuadrática. Por contraparte se establece la hipótesis alternativa, que plantea que la media obtenida para el contenido en mg/L de magnesio en el agua potable, proveniente de la cuantificación con la curva de calibración lineal, es diferente a la media obtenida para el contenido en mg/L de magnesio en el agua potable, que proviene de la cuantificación con la curva de calibración cuadrática.

El resultado obtenido de la prueba estadística implementada es que no existe suficiente evidencia estadística para rechazar la hipótesis nula, por lo que se puede aseverar con un 95% de confianza que los resultados promedio obtenidos con ambas curvas de calibración no pueden ser considerados diferentes; o, para efectos prácticos, pueden considerarse como iguales las concentraciones de magnesio obtenidas con ambos métodos de cuantificación.

Esto es posible percibirlo aún de manera muy visual si comparamos el promedio 6,74 mg/L con desvío de 0,04 mg/L vs 6,68 mg/L con un desvío de 0,02 mg/L, de ambos métodos de cuantificación, pero es necesario demostrarlo, y ha sido demostrado con la evidencia estadística que sustenta el resultado sin apelación.

Además de esto, según el Reglamento para la Calidad del Agua Potable, los resultados obtenidos en ambos casos investigados están dentro de los parámetros establecidos, que definen un valor recomendado de 30 mg/L de magnesio, así como un valor máximo admisible de 50 mg/L del mismo, en el agua para consumo humano.

Aunque, como es notorio, el resultado está por debajo del valor recomendado, esto es común en el agua potable de la zona en cuestión, que normalmente presenta valores aún menores de este catión en el agua potable.

Conclusiones

El agua es el recurso hídrico vital para el ser humano, y como tal se debe velar por su calidad y uso

adecuado. Por ello, un análisis de aguas debe brindar la confianza y la certeza de que los parámetros analizados cumplen con la norma establecida, y que los métodos de cuantificación utilizados son reconocidos y avalados por instituciones competentes.

El estudio demuestra de forma categórica lo apto de la modalidad cuadrática de cuantificación para la determinación de magnesio en agua potable, siempre que se trabaje en las condiciones descritas en este artículo y se demuestre experimentalmente la capacidad de los analistas, con una correlación aceptable a la hora del análisis.

Se sabe de manera documentada de algunas limitaciones cuando se trabaja con curva de calibración lineal; pero en el caso de las curvas de calibración cuadráticas, es necesario considerar que estas se indefinen cuando se intenta extrapolar un dato, debido a que solo se garantiza una buena correlación cuadrática en el rango calibrado, si así se demuestra experimentalmente, por lo que no se puede ni se debe inferir más allá.

Para mantener la proporcionalidad en la respuesta del equipo de absorción atómica con respecto a la concentración del analito, la porción ascendente de la parábola que dibuja la función cuadrática será la única de utilidad para efectos de cuantificación de concentraciones en análisis instrumental, ya que debe mantenerse inalterado el principio de que a mayor concentración, mayor respuesta del equipo, o mayor absorbancia en este caso de análisis.

No obstante, tampoco se debe deducir que lo que funcionó para determinar magnesio en agua potable podrá funcionar para otros elementos, sea con igual matriz o diferente, si quedan sentadas las bases para dar pie a otros estudios de este tipo, donde se demuestre que es posible analizar otros elementos por espectroscopía de absorción atómica con curva de calibración cuadrática.

La investigación plasmada en este artículo no pretende sustituir la cuantificación con curva de calibración lineal por la curva de calibración cuadrática, sino contribuir a crear nuevas alternativas, ante las limitaciones que se han encontrado en algunos métodos de análisis cuando se trabaja en laboratorios químicos, ya sea en el área de control de calidad, venta de servicios, investigación y desarrollo u otros.

Es de suma importancia no dejar de lado la necesidad de utilizar algún agente liberador de magnesio

cuando se realice este tipo de análisis, ya que de lo contrario los resultados serían muy diferentes, debido a las interferencias del ión fosfato con el analito, que no le permitirían absorber libremente, al formar el fosfato del elemento en cuestión. Lo mismo debe considerarse con otros elementos en el análisis por absorción atómica, en especial con el calcio.

Bibliografía

- Colegio24hs. (2004). *Función cuadrática*. Editorial Colegio24hs. Obtenido de <http://site.ebrary.com/lib/sibdilibros/docDetail.action?docID=10048108&p00=cuadr%C3%A1tica>
- Decreto N° 32327-S. (2005). El Presidente de la República y la Ministra de Salud. Reglamento para la Calidad del Agua Potable. San José.
- Harris, D. (2007). *Análisis químico cuantitativo*. Editorial Reverté. Obtenido de http://books.google.co.cr/books?id=H-8vZYdL70C&printsec=frontcover&dq=inauthor:%22Daniel+C.+Harris%22&hl=en&sa=X&ei=V3loUtrMFZHkAeE9oGYAQ&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
- López Silva, M.C., Rodríguez Fernández, C., Sánchez de Enciso Ruiz, M., Mejjide Failde, R. y Vázquez Seijas, E. (2007).

Hipertensión arterial y aguas minerales: ¿sabemos dar el mejor consejo? Lugo: Centro de Salud Fingoi.

- Mora, D., Alfaro, N., Portugués, C. y González, J. (2000). Aporte del agua de bebida a los requerimientos de magnesio de la población costarricense. *Revista Costarricense de Salud Pública* 17(9).
- Muñoz, R., Carpena, A. y Ritter, C. (1999). Variabilidad espacial de aniones y cationes en la solución de agua. Centro de Ciencias Medioambientales del CSIC.
- Pickering, W. (1980). *Química analítica moderna*. Editorial Reverté.
- Razmilic, B. (s. f.). *Merk Química Chilena Soc. Ltda*. Obtenido de <http://www.fao.org/docrep/field/003/ab482s/ab482s04.htm>
- Rodríguez, J. (2009). Parámetros fisicoquímicos de dureza total de calcio y magnesio, pH, conductividad, temperatura del agua potable analizados en conjunto con las Asociaciones Administradoras del Acueducto (Asadas) de cada distrito de Grecia, cantón de Alajuela. *Pensamiento Actual*, 9(12-13), 125-134.
- Skoog, D. (2005). *Principios de Análisis instrumental*. Quinta Edición. Mexico: Cengage Learning Editores. 2001, 257;258.
- Skoog, D., Holler, F. y Nieman, T. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. México: McGraw-Hill.
- Walton, H. F. y Reyes, J. (1983). *Análisis químico e instrumental*. Editorial Reverté.