

DETERMINACION DEL LIMITE DE DETECCION INSTRUMENTAL (LDI) Y LIMITE DE CUANTIFICACION INSTRUMENTAL (LCI) EN ELEMENTOS TRAZA DE AGUA SUBTERRANEA

Israel Quino, Oswaldo Ramos, Elvira Guisbert*

¹Laboratorio de Hidroquímica, Instituto de Investigaciones Químicas, UMSA, La Paz – Bolivia

*Autor correspondiente: israelqmc@gmail.com

Key Words: Límite de detección instrumental, límite de cuantificación instrumental, elementos traza, metodología

ABSTRACT

The determination of the instrumental detection and quantification limits in underground trace water samples have been achieved.

RESUMEN

La necesidad de diferenciar la señal más pequeña de un analito medido por el equipo de Absorción Atómica del ruido de fondo generado por el mismo, lleva a la determinación del LDI para cuatro elementos traza de agua subterránea: hierro, cadmio, zinc y plomo. La metodología usada es la recomendado por: “Métodos Analíticos para Espectrometría de Absorción Atómica Perkin Elmer, AAnalyst 100”, fue verificado y corregido de acuerdo a las condiciones de trabajo. El límite de cuantificación instrumental se calcula tomando en cuenta la definición, aplicando la siguiente expresión: $LCI = 3,3 LDI$.

Los valores del LDI se verificaron de la siguiente forma: se prepararon soluciones, una de concentración similar al LDI hallado y otras de mayor concentración. Estas soluciones se midieron en el equipo y se observó que en algunos casos las concentraciones no se repetían (Cd y Zn), esto evidencio que el valor verdadero del LDI para estos analitos estaba por encima del valor que se había hallado, por lo tanto se corrigieron los nuevos valores del LDI, en los otros dos analitos (Fe y Pb) se verificaron los valores del LDI hallados, por que los valores de las concentraciones preparadas coincidían con las medidas por el equipo.

INTRODUCCION

Dentro de la realización del análisis de muestras de elementos traza en aguas subterráneas, se tropezó con el problema que implicaba realizar la lectura de estos elementos en un Espectrómetro de Absorción Atómica (EAA) por la técnica de llama. Por ello la necesidad de diferenciar la señal más pequeña de un analito medido por este equipo de Absorción Atómica, del ruido de fondo generado por el mismo, esta necesidad lleva a la determinación del Límite de Detección Instrumental (LDI) y Límite de Cuantificación Instrumental (LCI) para cuatro elementos traza: hierro, cadmio, zinc y plomo.

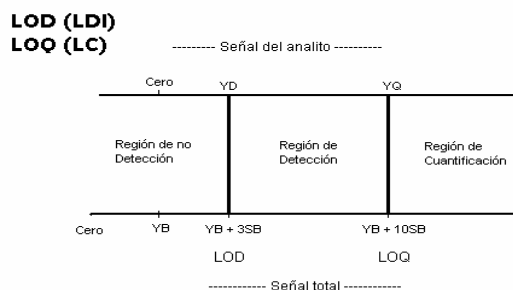
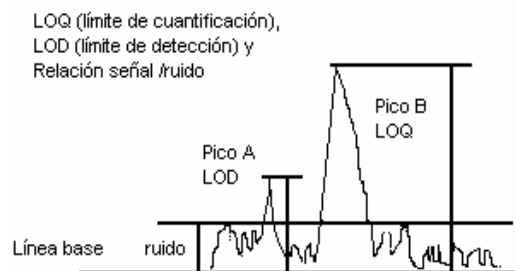


Figura N° 1 Relaciones entre ruido de fondo y los Límites de Detección y Cuantificación (Curso: Validación de Metodologías Analíticas) [1]

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, 1975) definió al Límite de Detección como un número expresado en

unidades de concentración (o cantidad) que describe el más bajo nivel de concentración (o cantidad) de un sustancia que puede determinarse como estadísticamente diferente del blanco analítico [2].

Según The American Chemical Society (1980) se refiere al límite de detección como la más baja concentración de un analito que un procedimiento analítico puede detectar fidedignamente [2].

Las definiciones que se usaron en este trabajo son las siguientes:

Límite de Detección Instrumental (LDI)

El límite de detección instrumental se define como la concentración del elemento que producirá un cociente de la señal/ruido de 3. Así, el límite de detección considera la amplitud de la señal y el ruido de la línea de fondo, además la concentración más baja que se puede distinguir claramente a partir del cero [3].

Límite de Cuantificación Instrumental (LCI)

El límite instrumental de cuantificación, se puede definir como la cantidad más pequeña de un analito que se pueda cuantificar confiablemente por el instrumento [2]. Generalmente se acuerda la cuantificación como la señal para una

concentración igual a 10 veces la desviación estándar del blanco. Esto se llama el límite de la cuantificación o límite de la determinación, por ello: $LC = 3,3 LD$ [4].

Tabla N° 1 Relación entre el límite de detección y límite de cuantificación [4]

	Desviación estándar absoluta	Desviación estándar relativa
Límite de detección	3σ	33%
Límite de cuantificación	10σ	10%

DISCUSION Y RESULTADOS

El LDI hallado por la metodología para el caso de zinc y cadmio proporciona valores menores en relación a los otros dos analitos (Tabla N° 3), en primera instancia se podría indicar que el EAA Analyst 100, tiene alta sensibilidad para la determinación de estos elementos, pero es importante tratar con cuidado los resultados que nos proporciona esta metodología, ya que al verificar experimentalmente los valores de LDI hallados se puede apreciar (Tabla N° 4) que la metodología proporciona valores repetibles para hierro y plomo pero no así para zinc y cadmio.

Tabla N° 5 Hoja de cálculo del Límite de Detección Instrumental y Límites de Cuantificación para Cadmio

LDI Nº	ANALITO: CADMIO (Lecturas en absorbancia)				Fecha: Std- Prom.Bla	11/05/2005	
	Std Baja	Blanco	Std Alta	Prom. Blanco		Prom.Std.baja	0,000585
1		0,0001				DS. Std.baja	0,00017005
1	0,0008			0,0002	0,0006	Prom.Std.alta	0,00112
2		0,0003				DS. Std.alta	0,0003084
1			0,0014	0,0002	0,0012		
3		0,0001				Std.ai/Std.ba	1,91452991
2	0,0005			0,00015	0,00035		
4		0,0002				Conc.Std.baja	0,004
2			0,0009	0,0001	0,0008	Conc.Std.alta	0,008
5		0					
3	0,0009			0	0,0009		
6		0				LDI baja	0,00348818
3			0,0012	0,00005	0,00115	LDI alta	0,00660859
7		0,0001					
4	0,0007			0,00005	0,00065	Prom. LDI	0,00504839
8		0					0,005
4			0,0017	0	0,0017		0,01665968
9		0				LC	0,02
5	0,0007			0	0,0007		
10		0					
5			0,0015	0,0002	0,0013		
11		0,0004				Valores Corregidos	
6	0,0008			0,00025	0,00055	LDI = 0.02	ppm
12		0,0001				LC = 0.066	ppm
6			0,0011	0,00015	0,00095		
13		0,0002					
7	0,0006			0,0001	0,0005		
14		0					
7			0,0015	0,00025	0,00125		
15		0,0005					
8	0,0011			0,00035	0,00075		
16		0,0002					
8			0,0016	0,00025	0,00135		
17		0,0003					
9	0,0009			0,00045	0,00045		
18		0,0006					
9			0,0011	0,0004	0,0007		
19		0,0002					
10	0,0007			0,0003	0,0004		
20		0,0004					
10			0,0013	0,0005	0,0008		
21		0,0006					

Esta diferencia radica principalmente por que esta metodología depende principalmente de los límites de detección instrumentales de referencia y como se aprecia en la Tabla N° 2 los LDI de referencia para el cadmio y zinc son menores en relación a los LDI de referencia de hierro y plomo, por ello los LDI hallados por esta metodología son mucho menores al los LDI de hierro y plomo. Por lo que a la hora de verificar estos valores en EAA unos son repetibles y otros no.

Es evidente de todas formas que la estabilidad del zinc y cadmio es ligeramente mayor al hierro y plomo cuando se realiza la determinación de estos analitos en el EAA Analyst 100, esto se puede aseverar por que los LDI hallados bajo nuestras condiciones rutinarias en el laboratorio (verificados experimentalmente) (Tabla N° 4) son menores para zinc y cadmio.

EXPERIMENTAL

El método que se uso fue el recomendado por: "Métodos Analíticos para Espectrometría de Absorción Atómica Perkin Elmer, AAnalyst 100" [3], fue verificado y corregido de acuerdo a las condiciones de trabajo.

Se utilizo el valor de referencia para el LDI que indica la guía para un EAA modelo AAnalyst 800, para la técnica de llama, ya que no se contaba con los valores de referencia para el EAA modelo AAnalyst 100.

Tabla N° 2 Limite de Detección Instrumental de Referencia para EAA Perkin Elmer AAnalyst 800 [5]

Elemento	Flame AA (mg/l)
Cd	0,0008
Fe	0,005
Pb	0,015
Zn	0,0015

Procedimiento

Para los cuatro elementos se siguió el mismo procedimiento. Se multiplico el valor de referencia del LDI (Tabla N° 2) por 5, esta es el *estándar bajo* y se prepara 10 soluciones de la misma concentración, se repite el mismo proceso pero esta vez se multiplica por 10 el valor de

referencia, esta es la *estándar alto*, además se preparan 21 blancos.

Las soluciones del *estándar bajo* y *alto* de cada elemento y los blancos fueron preparados en HNO_{3(c)} al 1% v/v [3]. Se establece la línea base en el instrumento con agua destilada y se procede a realizar las lecturas de la absorbancia de las soluciones de la siguiente forma: *primer blanco, estándar bajo, segundo blanco, estándar alto, tercer blanco* y así sucesivamente hasta completar las 10 lecturas de ambos estándares, finalizando en la lectura del *blanco número 21*, como se aprecia en al Figura N° 2.

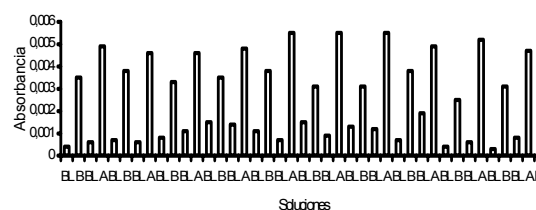


Figura N° 2 Secuencia de la lectura de las diferentes soluciones en el EAA

Una vez realizada la lectura de todas las soluciones, se obtiene el *promedio de los blancos* que se encuentran entre la lectura del *estándar bajo o alto*, a este promedio se le resta el valor de cada lectura hecha para el *estándar bajo o alto* (Tabla N° 5).

Con los valores de cada diferencia se obtiene un promedio (X) de *estándar alto o bajo* y la desviación estándar (DS) para ambos estándares. Finalmente se reemplazan los valores en la Ecuación N° 1.

$$LDI = \frac{(STD) (3) (DS)}{X} \quad \text{Ecuación N° 1}$$

STD: Concentración alta o baja preparada a partir de los LDI de referencia

DS: Desviación estándar de las mediciones del estándar alto o bajo

X: Promedio de las mediciones del estándar alto o bajo

3: Por la definición, la precisión obtenida en los niveles del límite de detección es +/- 33% cuando se utiliza un criterio de la desviación de estándar 3 [3] (Tabla N° 1). IUPAC indica que el valor 3σ (3DS) corresponde a un nivel de la confianza de cerca del 90 %.

Se realiza el cálculo por separado para ambos estándares: alto y bajo (Tabla N° 5), con los valores que se tiene se obtiene un promedio, este valor representa el LDI.

El límite de cuantificación instrumental se calculo tomando en cuenta la definición y las anteriores relaciones, aplicando la siguiente expresión [4]:

$$LCI = 3,3 \text{ LDI} \quad \text{Ecuación N° 2}$$

En la Tabla N° 5 se muestra los valores y su tratamiento estadístico para la obtención del LDI del cadmio.

Verificación y corrección de los límites de detección instrumental

Los valores obtenidos del LDI para los cuatro elementos se verificaron de la siguiente forma: primero se prepararon soluciones de concentración similar a los cuatro valores del LDI hallados por la metodología usada, (Tabla N° 3) considerando estas concentraciones como las menores o mínimas que podrían ser diferenciada del ruido de fondo en el equipo, a partir del valor de estas concentraciones se prepararon otras soluciones de mayor concentración.

Todas las soluciones se prepararon a partir de soluciones estándar de concentración conocida, luego se realizo la lectura de las mismas, mediante una curva analítica en el EAA Analyst 100.

Las concentraciones leídas fueron comparadas con las concentraciones preparadas y se observo que en algunos casos las concentraciones no se repetían (Cd y Zn), esto evidencio que el valor verdadero del LDI para estos analitos en el EAA Analyst 100 estaba por encima del valor que se había calculado por la metodología, entonces se fue probando con las otras soluciones preparadas de mayor concentración, hasta que el valor preparado coincidía con el valor leído por el equipo, una vez hallado este valor se corrigieron los nuevos valores del LDI para estos casos (Tabla N° 4).

En los otros dos analitos (Fe y Pb) se verificaron los valores del LDI calculados de igual manera pero en estos casos los valores de las concentraciones preparadas coincidían con las leídas por el equipo, lo que se tomo como una

verificación de los valores del LDI obtenido mediante la metodología.

Cabe hacer notar que la preparación de las soluciones fue hecha por el mismo analista bajo las mismas condiciones de trabajo.

Al obtener los resultados de cada lectura de los estándares alto y bajo el método sugiere hacer la siguiente prueba para aceptar o discriminar los resultados que se obtiene. La división del promedio de la concentración alta sobre la concentración baja, debe ser igual a 2 o valores cercanos a este dentro del 10% de Diferencia Promedio Relativa (DPR). Como se observa en la Tabla N° 5 para el caso de cadmio el cociente entre concentración alta y baja es igual a 1,91 este valor tiene un DPR = 4,60 %, lo que nos indica que los valores son aceptables y no se rechazan, en caso contrario se debería repetir todo el tratamiento.

Resultados obtenidos a partir de la metodología seguida son los que se observan en la Tabla 3.

Tabla N° 3 Valores de LDI y LCI

Parámetro	LDI (mg/l)	LCI (mg/l)
Hierro	0,03	0,10
Plomo	0,08	0,28
Zinc	0,005	0,02
Cadmio	0,005	0,02

Los resultados obtenidos luego de la prueba experimental de verificación se muestran en la Tabla N° 4.

Tabla N° 4 Valores de LDI y LCI

Parámetro	LDI (mg/l)	LCI (mg/l)
Hierro	0,03	0,10
Plomo	0,08	0,28
Zinc	0,01	0,03
Cadmio	0,02	0,07

Como se observa en la Figura N° 3 para el caso del zinc, la señal del blanco prácticamente alcanza el límite de detección instrumental, por lo que se puede afirmar que este LDI no es el real.

En la Figura N° 4 se observa que una vez realizada la prueba de verificación, como es lógico sube el LDI y se hace notoria la diferencia entre la señal del blanco y el LDI.

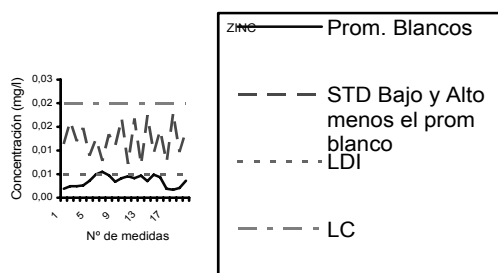


Figura N° 3 LDI y LC comparadas con las lecturas de los estándares y el promedio de los blancos obtenidos por la metodología, para zinc.

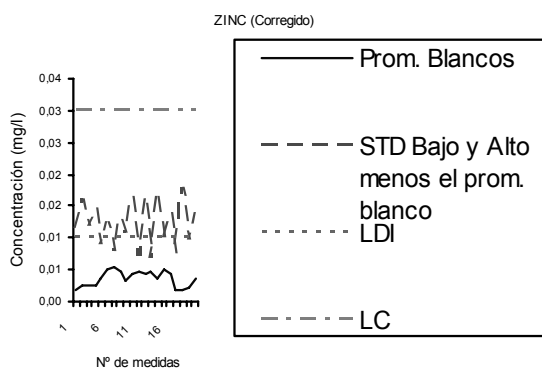


Figura N° 4 LDI y LC comparadas con las lecturas de los estándares y el promedio de los blancos obtenidos luego de la corrección a la metodología, para zinc.

CONCLUSION

Con el trabajo que se presenta se reproduce una metodología y su verificación además de su corrección, para la determinación del Límite Detección Instrumental y Límite de Cuantificación Instrumental, mediante la técnica de llama en el equipo de Espectrometría de Absorción Atómica AAnalyst 100.

La prueba de verificación y corrección del LDI calculado por la metodología recomendada por el manual del EAA AAnalyst 100, se realiza porque en primer lugar esta metodología bajo nuestras condiciones de trabajo esta sujeta al valor de referencia del LDI y como se conoce este puede variar de acuerdo al modelo del equipo, en segundo lugar porque la metodología toma de forma aleatoria valores de 5 y 10 para multiplicar al valor de referencia del LDI, es evidente que para los casos de hierro y plomo la metodología nos proporciono una buena determinación del LDI. Pero aún así se puede concluir que está metodología presenta muchas variables que

pueden provocar cambios en los resultados que se obtienen.

Finalmente se puede concluir tomando en cuenta todas las definiciones del LDI que se reviso, que el LDI real de un analito para un determinado equipo, es aquel valor que puede y debe ser determinado para las condiciones de trabajo del equipo y laboratorio, esto va mas allá de los pasos que pueda recomendar un determinado método teóricamente.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen especialmente a Especialidades Químicas por la oportunidad de hacer conocer el presente trabajo, a través de la Agencia Española de Cooperación Internacional, en las “Jornadas Iberoamericanas sobre Aspectos Metrológicos de Laboratorios de Calidad de Aguas”, realizado en Cartagena de Indias, Colombia, 2006, asimismo al Proyecto Manejo de Recursos Hídricos – Hidroquímica de los lagos Poopó – Uru Uru (Cooperación Sueca ASDI – SAREC) y al Instituto de Investigaciones Químicas - UMSA.

REFERENCIAS

- [1] Curso: Validación de Metodologías Analíticas, 2004.
- [2] Best practices in establishing detection and quantification limits for pesticide residues in foods, Johanes Corley, Rutgers, The State University of New Jersey, North Brunswick, N.I., USA.
- [3] Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry de Perkin Elmer Atomic Spectrometry AAnalyst 100.
- [4] Limits of Detection in Spectroscopy: www.spectroscopyonline.com
- [5] Guía de Análisis Inorgánico, www.perkinelmer.com