

## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON TUBO EN LA LLAMA: APLICACIÓN EN LA DETERMINACIÓN TOTAL DE CADMIO, PLOMO Y ZINC EN AGUAS FRESCAS, AGUA DE MAR Y SEDIMENTOS MARINOS

**Elizabeth González, Ramón Ahumada y Valentina Medina**

Facultad de Ciencias, Departamento Química Ambiental, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Casilla 297, Concepción-Chile

**José Neira\***

Departamento de Análisis Instrumental, Facultad de Farmacia, Universidad de Concepción, Casilla 237, Concepción-Chile

**Urcesino González**

Departamento de Estadística, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Concepción, Casilla 3-C, Concepción-Chile

Recebido em 21/7/03; aceito em 26/4/04; publicado na web em 27/07/04

THERMOSPRAY FLAME FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (TS-FF-AAS): APPLICATION FOR TOTAL DETERMINATION OF Cd, Pb AND Zn IN FRESH WATERS, SEAWATER AND MARINE SEDIMENTS. Thermospray flame furnace Atomic Absorption Spectrometry (TS-FF-AAS) was used for the total determination of Cd, Pb and Zn in fresh water and seawater samples at  $\mu\text{g L}^{-1}$  levels, and in marine sediment samples at  $\mu\text{g g}^{-1}$  levels. Using a sample loop of 50  $\mu\text{L}$  and a peristaltic pump the samples were transported into the metallic tube placed over an air/acetylene flame, through a ceramic capillary (o.d. = 3.2 mm) containing two parallel internal orifices (i.d = 0.5 mm). The detection limits determined for Cd, Pb and Zn using a synthetic water matrix (2.5% m/v NaCl, 0.5% m/v  $\text{MgCl}_2$  and 0.8% m/v  $\text{CaCl}_2$ ) were 0.32  $\mu\text{g L}^{-1}$ ; 2.6  $\mu\text{g L}^{-1}$  and 0.21  $\mu\text{g L}^{-1}$  respectively. The methodology by TS-FF-AAS was validated by determination of Cd, Pb and Zn in certified reference materials of water and marine sediment, and the t-test for differences between means was applied. No statistically significant differences were established in fresh water and seawater ( $p>0.05$ ), whereas differences became apparent in marine sediment ( $p<0.03$ ).

Keywords: water; sediment; TS-FF-AAS.

### INTRODUCCION

En los últimos tres años se ha desarrollado y aplicado en el campo de la espectrofotometría de absorción atómica (AAS) con llama la denominada "thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry" (TS-FF-AAS) para la determinación de metales pesados a niveles de  $\mu\text{g L}^{-1}$  mediante el uso de un tubo capilar cerámico como sistema de introducción de muestra y un tubo metálico como sistema de atomización<sup>1,2</sup>. Recientemente, una de las variantes y aplicaciones de la TS-FF-AAS ha sido la digestión en línea, transporte e introducción de muestras biológicas<sup>3</sup> para la determinación de Cd, Cu y Pb a niveles de  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Muy novedosa ha sido también la aplicación de la nebulización hidráulica y uso del tubo en la llama ("hydraulic high-pressure nebulization beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry" (HHPN-BIFF-AAS))<sup>4</sup> en la determinación de Cd y Pb llegando a obtener límites de detección 10 veces mejores respecto de la AAS con llama y nebulización neumática. Tanto en la HHPN-BIFF-AAS como en la TS-FF-AAS la completa introducción de la muestra en el tubo metálico y la prolongación del tiempo de residencia de los átomos atomizados llevan a obtener mejores límites de detección<sup>1,4</sup>.

La necesidad y la dificultad de realizar análisis rutinarios de determinación de metales pesados a niveles trazas (principalmente Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn) en muestras medio ambientales como agua de mar y sedimentos marinos, nos llevó a implementar y estudiar la aplicación de la TS-FF-AAS en la determinación de Cd, Pb y Zn.

Los sedimentos marinos son considerados como un resumidero de una gran cantidad de sustancias y elementos químicos de origen natural o generados por diferentes actividades antrópicas<sup>5</sup>. El estudio de la composición y distribución vertical de los elementos permite conocer la actividad geoquímica e historia de los procesos sedimentarios de un sitio. La importancia de obtener patrones naturales confiables de distribución de metales permite detectar los niveles de alteración ambiental. El sedimento marino está constituido por una matriz compleja de fases detríticas de distinto tamaño (gravas, arenas, fango y arcilla), origen (orgánico e inorgánico) y composición química (silicatos, óxidos de hierro y manganeso, materia orgánica) que dificulta la determinación de metales pesados a niveles traza en las técnicas de espectrofotometría de emisión atómica (por ejemplo el plasma acoplado inductivamente) ó espectrofotometría de absorción atómica (por ejemplo: con llama, horno de grafito, etc).

El agua de mar es otra muestra medio ambiental que presenta dificultades para el análisis directo de metales pesados a niveles trazas. El hecho que contenga un promedio de 3,5% en peso de sales disueltas produce gran interferencia físicas y espectrales<sup>6,7</sup>. En los últimos 10 años, el estudio y establecimiento de nuevas metodologías analíticas tendientes a lograr las determinaciones confiables de metales pesados, en agua de mar y en sedimentos marinos, se han realizado por pre-concentración/separación de la matriz<sup>8,9</sup> y por extracción de quelatos solubles<sup>10</sup>. La extracción en columnas usando resinas de intercambio iónico, tales como el Chelex-100 y 8-hydroxiquinoleína inmovilizada, han resultado ser las más eficientes llegando a determinar por preconcentración y separación varios metales pesados<sup>11</sup>

\*e-mail: yneira@udec.cl

(Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) con recuperaciones analíticas mejores a las reportadas con técnicas de coprecipitación<sup>12</sup>.

El presente trabajo informa los resultados de límite de detección, límite de cuantificación, repetibilidad y exactitud en la determinación de Cd, Pb y Zn por TS-FF-AAS. Se presentan y discuten los resultados obtenidos de la aplicación de la TS-FF-AAS en la determinación de los contenidos totales de Cd, Pb y Zn en muestras de sedimentos marinos de la Bahía de Concepción y seno Aysén – Chile. Así también, se presentan y discuten los resultados de la aplicación de la TS-FF-AAS en la determinación de las concentraciones de Cd, Pb y Zn a niveles de  $\mu\text{g L}^{-1}$  en agua de mar.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Reactivos

Los reactivos utilizados fueron  $\text{CH}_3\text{OH}$  suprapur Merck,  $\text{HNO}_3$  concentrado suprapur,  $\text{NaCl}$  suprapur Merck,  $\text{MgCl}_2$  suprapur Merck y  $\text{CaCl}_2$  suprapur Merck. Las soluciones patrones de Cd, Pb y Zn se prepararon a partir de soluciones Titrisol Merck de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . En la preparación de las soluciones estándares, muestras de referencias, muestras de sedimentos marinos y agua de mar se prepararon con agua ultrapura calidad Milli Q (Millipore, Bedford MA).

### Materiales y estándares de referencias

Para validar la metodología TS-FF-AAS en la determinación de Cd, Pb y Zn en sedimentos marinos, aguas y agua de mar, se usaron los siguientes materiales y estándares de referencias: para sedimento marino el material de referencia NRC MESS-2 (“National Research Council, Certificate Marine Sediment”), para aguas el estándar de referencia NIST-SRM1643c (“National Institute of Standards & Technology, Trace Elements in Water”) y para agua de mar el material de referencia certificado NRC CASS-3 (“National Research Council, Certificate Near Shore Seawater”).

### Preparación de soluciones estándares, soluciones de referencias y muestras

Las soluciones estándares de Cd, Pb y Zn fueron preparadas por dilución sucesiva a partir de soluciones patrones de Cd, Pb y Zn de  $1000 \mu\text{g/mL}$  en 5% v/v de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , en 1% v/v de  $\text{HNO}_3$  en 2,5% m/v  $\text{NaCl}$ , 0,5% m/v  $\text{MgCl}_2$  y en 0,8% m/v  $\text{CaCl}_2$ . Previo al análisis de muestra se preparó un blanco de muestra compuesto por agua Milli Q,  $\text{CH}_3\text{OH}$  al 5% v/v,  $\text{HNO}_3$  al 1% v/v y  $\text{NaCl}$  al 2,5% m/v,  $\text{MgCl}_2$  al 0,5% m/v y  $\text{CaCl}_2$  al 0,8% m/v.

Para la determinación del contenido total de los metales, tanto en la preparación de las muestras como en la preparación de los materiales certificados se pesaron 0,50 g de sedimento seco, que luego fueron digeridos con 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado, 10 mL de HF concentrado y 7 mL de  $\text{HClO}_4$  concentrado a  $70^\circ\text{C}$  hasta sequedad. El residuo fue disuelto con 10 mL de HCl concentrado, 1250  $\mu\text{L}$  de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y se aforó con agua ultrapura hasta 25 mL. El extracto ácido fue analizado directamente por TS-FF-AAS. En la determinación de las concentraciones de Cd, Pb y Zn en agua de mar se procedió primero a filtrar 50 mL muestra con un filtro de acetato de celulosa de  $0,45 \mu\text{m}$ . Posteriormente acidular el filtrado con gotas de ácido  $\text{HNO}_3$  concentrado e irradiarlo por 3 h con luz ultravioleta con una lámpara de Hg de 150 W. De la muestra irradiada se midieron 20 mL, se le agregaron 1250  $\mu\text{L}$  de  $\text{CH}_3\text{OH}$  y se aforó con agua ultrapura hasta 25 mL. Esta última solución fue analizada directamente por TS-FF-AAS. Tanto en la preparación de las soluciones estándares como el tratamiento de las muestras de sedimentos agua de mar fueron trabajadas bajo campana de flujo laminar.

Para el análisis secuencial de los sedimentos marinos se empleó el método de Tessier<sup>13</sup>, para primero obtener los extractos solubles de intercambiables, carbonatos, óxidos e hidróxidos, materia orgánica y residuales, y para posteriormente analizar en estos extractos las concentraciones de Zn por TS-FF-AAS.

### Procedimiento y tratamiento estadísticos en la determinación de Cd, Pb y Zn por TS-FF-AAS

Para aplicar la TS-FF-AAS se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica modelo GBC 902 y un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer “Analyst 300”. Las mediciones se realizaron conforme a las condiciones estándar recomendadas por el manual del espectrofotómetro, es decir, longitudes de onda de 228,8 nm para Cd, 283,3 nm para Pb y 213,9 nm para Zn. En todas las mediciones se empleó como corrector de fondo una lámpara de deuterio.

La implementación y arreglos experimentales de la TS-FF-AAS ha sido ampliamente discutida<sup>3,14,15</sup>. En este trabajo para emplear la TS-FF-AAS se procedió a inyectar y transportar por medio de una bomba peristáltica a un flujo de 0,5 mL/min un volumen de muestra de 50  $\mu\text{L}$  que pasa a través de un tubo capilar cerámico y que confluye finalmente dentro de un tubo metálico, el cual actúa como fuente de atomización. El capilar posee un diámetro externo de 3,2 mm y dos orificios de 0,5 mm de diámetro interno cada uno. El sistema de atomización consiste en un tubo metálico (tubo “Inconel” ASTM B 167, con 74% m/m de Ni, 16% m/m de Cr, 0,15% m/m de Al, 0,23% m/m de Ti y 0,050% m/m de Co) de 10 cm de largo y 10 mm de diámetro interno dispuesto sobre la llama del AAS. En todas las mediciones se empleó una válvula de inyección “Knauer” Modelo 2344 provisto con un bucle de volumen de muestra de 50  $\mu\text{L}$ .

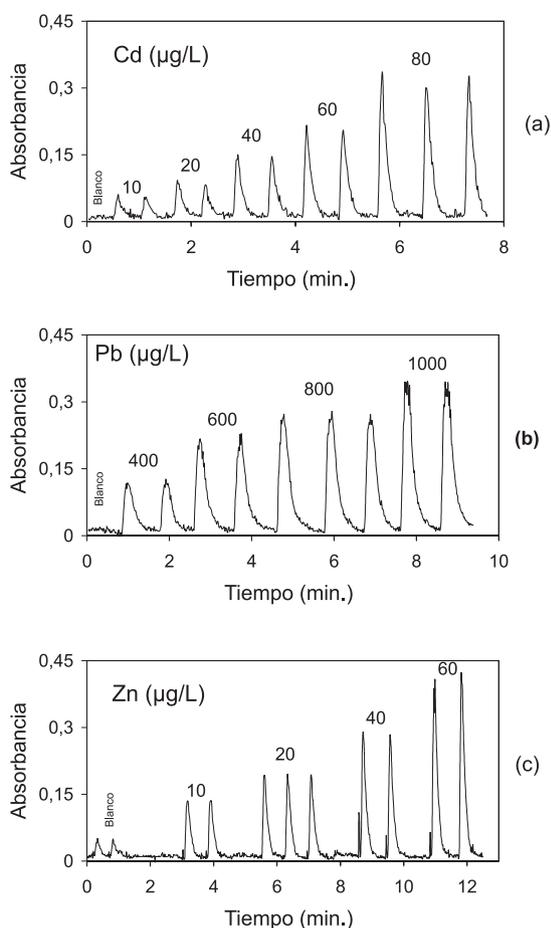
Para comparar los resultados obtenidos con la TS-FF-AAS y la nebulización neumática, se realizó en éste último caso una simple conexión entre la válvula de inyección “Knauer” y el nebulizador neumático para proceder a inyectar la muestra de forma similar a la TS-FF-AAS.

En el tratamiento de las señales analíticas el equipo de AAS fue conectado a un computador a través de una interfase y utilizado un software de adquisición y procesamiento de datos<sup>16,17</sup> que permite realizar el registro de datos e integrar señales transientes tanto en área como en altura. Para el análisis de contraste de significación entre los resultados de las determinaciones de Cd, Pb y Zn obtenidos por TS-FF-AAS y los certificados se empleó el software de estadística “Statistica® 5.1 '98 Edition”.

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se presentan las típicas señales para la curva de calibración de Cd, Pb y Zn obtenidas por la metodología TS-FF-AAS y usando como matriz una salmuera sintética de 2,5% m/v  $\text{NaCl}$ ; 0,5% m/v  $\text{MgCl}_2$  y 0,8% m/v  $\text{CaCl}_2$  (equivalente a 38% de solutos disueltos). La Tabla 1 muestra la comparación de los límites de detección obtenidos por TS-FF-AAS y por espectrofotometría de absorción atómica con llama. Los límites de cuantificación ( $10^* \sigma_{\text{blanco}} / \text{sensibilidad}$ ,  $N=25$ ) por TS-FF-AAS fueron: 1,1; 8,4 y 0,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Cd, Pb y Zn respectivamente.

El uso de la TS-FF-AAS para la determinación de metales traza en sedimento aumentó considerablemente la sensibilidad disminuyendo los límites de detección en aproximadamente 30 veces para Cd, 4 veces para Pb y 10 veces para Zn, con respecto de la espectrofotometría de absorción atómica con llama, lo que concuerda en gran medida con lo reportado por Gáspar y colaboradores<sup>15</sup>. La repetibilidad de las señales para Cd, Pb y Zn calculada como altura



**Figura 1.** Señales analíticas para las curvas de calibración obtenidas por TS-FF-AAS y empleando como matriz una salmuera sintética de 2,5% m/v NaCl, 0,5% m/v MgCl<sub>2</sub>, 0,8% m/v CaCl<sub>2</sub>: a) Cd; b) Pb; c) Zn

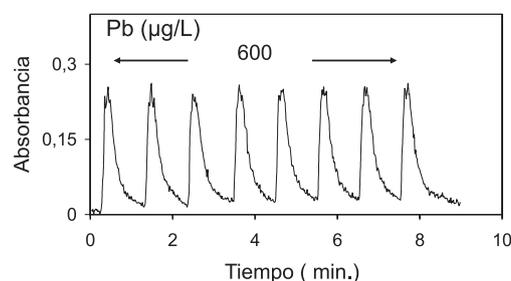
**Tabla 1.** Comparación de los límites de detección de Cd, Pb y Zn obtenidos por TS-FF-AAS (volumen muestra 50 µL) y por AAS con llama (volumen muestra 150 µL) en una salmuera sintética de agua de mar (2,5% m/v NaCl; 0,5% m/v MgCl<sub>2</sub>, 0,8% m/v CaCl<sub>2</sub>)

Metal	TS-FF-AAS LD (µg L <sup>-1</sup> )	AAS LD (µg L <sup>-1</sup> )
Cd	0,32	11
Pb	2,5	10
Zn	0,20	2,0

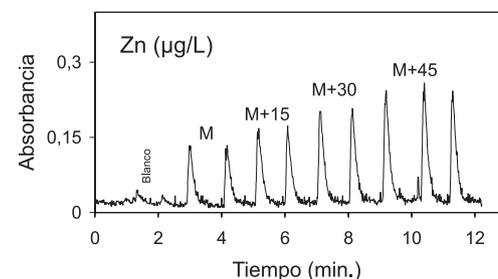
LD: Límite de detección ( $3 \cdot \sigma_{\text{blanco}} / \text{sensibilidad}$ , N=25)

de pico fue considerada adecuada, con coeficientes de variación que fluctuaron entre 2 y 4%. En la Figura 2 se presenta como ejemplo la repetibilidad de las señales obtenidas en inyecciones sucesivas para una muestra de Pb de concentración 600 µg L<sup>-1</sup>. Estas repetibilidades resultaron ser también muy similares a las obtenidas para Cd y Zn.

En la Figura 3 se presentan las típicas señales analíticas obtenidas en la determinación de Zn por TS-FF-AAS usando el material de referencia certificado de sedimentos marinos NRC MESS-2. En Tabla 2 presenta un resumen los contenidos de Cd, Pb y Zn obtenido por TS-FF-AAS en este material de referencia. La exactitud de los resultados en términos de error relativo respecto del valor del material de referencia certificado son de 8% para Cd y 5% para Pb, siendo comparable a los obtenidos por Rodríguez y colaboradores<sup>3</sup> en determinaciones de Cd y Pb de muestras biológicas, donde obtuvieron respectivamente un 7 y 4% de error relativo. En el caso del Zn, a



**Figura 2.** Repetibilidad de las señales analíticas en la determinación de Pb por TS-FF-AAS



**Figura 3.** Adición estándar en la determinación de Zn en material certificado de sedimento marino NRC MESS-2 por TS-FF-AAS. M: Muestra; M+15: Muestra más 15 µg L<sup>-1</sup>; M+30: muestra más 30 µg L<sup>-1</sup> y M+45: muestra más 45 µg L<sup>-1</sup>

**Tabla 2.** Resultados de los contenidos totales de Cd, Pb y Zn obtenidos por TS-FF-AAS en material de referencia certificado de sedimento marino NRC MESS-2

Metal	Material certificado de sedimento marino NRC MESS-2	
	Valor encontrado (µg g <sup>-1</sup> ± σ)	Valor certificado (µg g <sup>-1</sup> ± σ)
Cd	0,22 ± 0,02	0,24 ± 0,01
Pb	20,7 ± 2,3	21,9 ± 1,2
Zn	198 ± 15	172 ± 16

σ: Desviación estándar de 6 determinaciones sobre una misma muestra

pesar de trabajar bajo campana de flujo laminar, se observó un alto error relativo en la exactitud, cercano al 15%, debido posiblemente por contaminación de la muestra. Sobre éste último caso, en un trabajo anterior<sup>18</sup> se obtuvo también alto error en la determinación de Zn en tejidos invertebrados para contenidos certificados de 379,7 µg g<sup>-1</sup>. La aplicación de un test de contraste de significación estadística ( $H_0 \rightarrow X_1=X_2$ ;  $S_1^2=S_2^2$ ;  $N_1=6$  y  $N_2=110$ ;  $p>0,05$ ) entre los resultados experimentales y los resultados del Material de Referencia Certificado mostró que estadísticamente hay diferencia significativa en la determinación de Cd, Pb y Zn en sedimentos marinos (para Cd  $p=0,001$ ; para Pb  $p=0,03$ ; para Zn  $p=0,0002$ ).

En relación a la aplicación de la TS-FF-AAS en la determinación de los contenidos de Cd, Pb y Zn en sedimentos marinos ésta se aplicaron en muestras proveniente de una zona prístina (Seno Aysén y Puerto Chacabuco -Chile) y otra proveniente de una zona con alta actividad antrópica (Bahía de Concepción-Chile). Para los sedimentos marinos provenientes del Seno Aysén y que corresponden a sedimentos blandos oxigenados (limo arcillas), con 4,5% m/m de materia orgánica, no se obtuvo señales analíticas para Cd y Pb. En cambio, para la determinación del contenido de Zn en todos los sedi-

mentos fue posible determinarlos con resultado comparables a los informados en una anterior investigación<sup>19</sup> (Tabla 3). Para los sedimentos provenientes de la Bahía de Concepción-Chile correspondiente a sedimentos blandos anóxicos (fango), reductores con un 14% m/m de materia orgánica se determinó satisfactoriamente el contenido de Zn, en cambio para Cd y Pb sólo en dos estaciones de muestreo no fue posible cuantificarlos. Dichos resultados se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 3.** Determinación de los contenidos totales de Zn obtenidos por TS-FF-AAS en sedimentos marinos de Puerto Chacabuco-Chile

Localidad	Estación	Zn ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm \sigma$ )
Puerto Chacabuco <sup>1</sup>	82	165 $\pm$ 15
Puerto Chacabuco <sup>2</sup>	82 - a	127 $\pm$ 29

$\sigma$ : Desviación estándar de 3 determinaciones sobre una misma muestra

<sup>1</sup> Este estudio (Espectrofotometría de Absorción Atómica con Tubo en la Llama); <sup>2</sup> Ref. 20 con autorización del editor de la revista

**Tabla 4.** Promedio de los contenidos totales de Cd, Pb y Zn obtenidos por TS-FF-AAS en sedimentos marinos de siete estaciones de la Bahía Concepción-Chile

Estación	Cd ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm \sigma$ )	Pb ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm \sigma$ )	Zn ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm \sigma$ )
1	1,22 $\pm$ 0,06	18,6 $\pm$ 1,4	13,8 $\pm$ 1,8
2	2,7 $\pm$ 0,3	20,5 $\pm$ 3,5	42,7 $\pm$ 2,9
3	2,73 $\pm$ 0,32	28,3 $\pm$ 2,8	20,9 $\pm$ 2,3
4	2,88 $\pm$ 0,46	22,1 $\pm$ 2,1	12,8 $\pm$ 2,1
5	1,2 $\pm$ 0,3	20,4 $\pm$ 1,6	9,3 $\pm$ 1,5
6	BLC	BLC	3,9 $\pm$ 0,6
7	BLC	BLC	4,2 $\pm$ 0,6

$\sigma$ : Desviación estándar de 2 determinaciones sobre muestras diferentes

BLC: Bajo el límite de cuantificación

Por otro lado, en la Tabla 5 se presenta los resultados de la aplicación de la TS-FF-AAS en un estudio de análisis secuencial<sup>13,20</sup> donde es fundamental una mayor sensibilidad para determinar las distintas especies de Zn. En general, las determinaciones de Zn a niveles traza por TS-FF-AAS fue posible de realizarlas tanto en muestras de intercambiables, carbonatos, óxidos-hidróxidos, materia orgánica y residuales.

Debido al incremento en la sensibilidad de la espectrofotometría de absorción atómica con el uso del tubo en la llama como fuente de atomización<sup>1</sup>, se aplicó esta metodología para la determinación directa

de la concentración de Cd, Pb y Zn a niveles traza en agua y agua de mar. Se verificó la exactitud de la metodología TS-FF-AAS para la determinación de Zn con material certificado de agua de mar (NRC CASS-3) y estándar de agua certificada (SRM 1643c) (Tabla 6). La determinación de Zn, en el material certificado de agua de mar mostró un apreciable error relativo de 7%. Sin embargo, la aplicación de un test de contraste de significación, entre el valor experimental y el promedio del material de referencia de agua de mar certificada ( $H_0 \rightarrow X_1=X_2$ ;  $S^2_1=S^2_2$ ;  $N_1=6$  y  $N_2=110$ ;  $p>0,05$ ), permite establecer estadísticamente que no hay diferencias significativa entre los valores obtenidos para el análisis de Zn ( $p = 0,245$ ). La cuantificación de Cd y Pb en el material de referencia certificado NRC CASS-3, no fue posible realizarla mediante la metodología TS-FF-AAS, por estar bajo del límite de cuantificación. La determinación de Cd y Pb en el estándar de referencia de agua SRM 1643c muestra una mejor concordancia con el valor certificado, errores relativos de 5% para Cd y 4,5% para Pb. Sin embargo, la aplicación de un test de contraste de significación ( $H_0 \rightarrow X_1=X_2$ ;  $S^2_1=S^2_2$ ;  $N_1=6$  y  $N_2=30$ ;  $p>0,05$ ) para Pb y Zn mostró estadísticamente diferencias significativas entre los valores obtenidos (Pb con  $p=0,0002$  y Zn con  $p=0,0001$ ). Para la determinación de Cd los resultados de contraste de significación mostraron que  $p=0,18$ , indicando que medias y desviaciones estándar no presentaron diferencias estadísticamente significativas. Es importante destacar que, el test de contraste de significación, utiliza las medias y desviaciones estándares. Si las desviaciones estándares son pequeñas, las medias pueden aparecer como diferentes a pesar que su variación para muestreos para química ambiental mantenga una variación media menor a un 10%. De tal manera que el criterio de aceptación de los resultados, no depende sólo de un test de medias, sino también de la estimación del error relativo.

Basados en estos resultados se aplicó la TS-FF-AAS en la determinación directa de muestras de aguas provenientes del Estuario de Lengua (Sector en San Vicente-Chile con alta actividad antrópica). Las determinaciones de las concentraciones de Cd, Pb y Zn fueron sólo satisfactorio para Pb y Zn (para Pb 52,0  $\pm$  0,6  $\mu\text{g L}^{-1}$  y para Zn 29,3  $\pm$  1,1  $\text{g L}^{-1}$ ), no siendo posible cuantificar Cd.

**Tabla 5.** Aplicación de la TS-FF-AAS en la determinación secuencial de los contenidos totales de Zn en un sedimento marino del Puerto Chacabuco-Chile

Fracción	Zn ( $\mu\text{g g}^{-1} \pm \sigma$ )
Intercambiables	11,3 $\pm$ 0,5
Carbonatos	1,34 $\pm$ 0,16
Oxidos e hidróxidos	48,2 $\pm$ 1,2
Materia orgánica	4,5 $\pm$ 0,4
Residuales	99,7 $\pm$ 13,9

$\sigma$ : Desviación estándar de 3 determinaciones sobre una misma muestra

**Tabla 6.** Resultados de las concentraciones de Cd, Pb y Zn obtenidos por TS-FF-AAS en agua de mar certificada NRC CASS-3 y en agua de desecho certificada SRM 1643c

Metal	Material certificado de agua de mar NRC CASS-3		Material certificado de agua SRM1643c	
	Valor Experimental, ( $\mu\text{g L}^{-1} \pm \sigma$ )	Valor Certificado, ( $\mu\text{g L}^{-1} \pm \sigma$ )	Valor Experimental, ( $\mu\text{g L}^{-1} \pm \sigma$ )	Valor Certificado, ( $\mu\text{g L}^{-1} \pm \sigma$ )
Cd	BLC	0,030 $\pm$ 0,005	12,8 $\pm$ 0,8	12,2 $\pm$ 1
Pb	BLC	0,012 $\pm$ 0,004	36,9 $\pm$ 0,7	35,3 $\pm$ 0,9
Zn	1,36 $\pm$ 0,05	1,24 $\pm$ 0,25	68,4 $\pm$ 0,6	73,9 $\pm$ 0,9

$\sigma$ : Desviación estándar de 6 determinaciones sobre una misma muestra; BLC: Bajo el límite de cuantificación

## CONCLUSIONES

La TS-FF-AAS constituye una metodología analítica, específica, sensible, repetitiva, simple y de bajo costo para la determinación de Cd, Pb y Zn a niveles  $\mu\text{g L}^{-1}$  en aguas frescas y agua de mar, y a niveles de  $\mu\text{g g}^{-1}$  en sedimentos marinos. La aplicación de la TS-FF-AAS para determinar los contenidos de Cd, Pb y Zn en muestras de sedimentos marinos provenientes de una zona de alta actividad antrópica y alto contenido de sales (Bahía de Concepción-Chile), demostró ser eficiente para la cuantificación de estos metales. Por el contrario, en sedimentos del Seno Aysén en Chile, no fue posible cuantificar Cd y Pb ya que sus contenidos se encontraban bajo el límite de cuantificación de la metodología TS-FF-AAS.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el aporte financiero de la Dirección de Investigación de la Universidad Católica de la Santísima Concepción a través del proyecto DIN 6/2001 y el apoyo del proyecto MECESUP USC 9901. Se agradece también a la Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit und Entwicklung (GTZ) GmbH and Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD), al Proyecto CIMAR 7 Fiordos del Comité Oceanográfico Nacional por las muestras y MRC de agua de mar y sedimentos y al apoyo de la Dirección de Investigación de la Universidad de Concepción a través del proyecto 201.071.045-1.0. Especial agradecimiento al Prof. Dr. Berndt por su colaboración y consejos.

## REFERENCIAS

1. Gáspar, A.; Berndt, H.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2000**, *55*, 587.
2. Gáspar, A.; Berndt, H.; *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 240.
3. Rodríguez, E.; Berndt, H.; Arruda, M. A. Z.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 1308.
4. Neira, J.; Berndt, H.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *368*, 649.
5. Giordano, P.; Musmeci, L.; Ciaralli, L.; Vernillo, S.; Chirico, S.; Piccioni S.; Constantini, S.; *Mar. Poll. Bull.* **1992**, *24*, 350.
6. Leonard, P.; Pedelnik, R.; Prange, A.; Yamada, N.; Yamada, T.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 180.
7. Chen, H. H.; Beauchemin, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, *16*, 1356.
8. Boyle, E.; Edmond, J.; *Adv. Chem. Ser.* **1975**, *147*, 44.
9. Jarvis, K.; Williams, J.; Alcantara, E.; Wills, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, *11*, 917.
10. Wells, M.; Bruland, K.; *Mar. Chem.* **1998**, *63*, 145.
11. VanGeen, A.; Boyle, E.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*.
12. Boniforti, R.; Ferraroli, R.; Frigieri, P.; Heltai, D.; Queirazza, G.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *162*, 33.
13. Tessier, A.; Campbell, P. G. C. Em *Partitioning of Trace Metals in Sediments*; Kramer, J.; Allen, H., eds.; USA 1988, p. 183.
14. Davies, J.; Berndt, H.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, *479*, 215.
15. Gáspar, A.; Széles E.; Berndt, H.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2002**, *372*, 136.
16. Neira, J. Y.; Nobrega, J. A.; *Labor. Rob. Autom.* **1999**, *11*, 260.
17. Neira, J. Y.; Reyes, N.; Nóbrega, J. A.; *Labor. Rob. Autom.* **2000**, *12*, 246.
18. Ahumada, R.; *Rev. Biol. Mar.* **1994**, *29*, 77.
19. Ahumada, R.; *Cienc. Tecnol. Mar.* **1998**, *21*, 75.
20. Ahumada, R.; González, E.; Neira, J.; *Revista Investigaciones Marinas* **2004**, *32*, 1.