

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ANALÍTICA EXPERIMENTAL II (1607). PRÁCTICA No 12

DETERMINACIÓN DE COBRE (Cu) EN MEZCAL (ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA).

Profesor: Víctor Manuel Ugalde Saldivar.

Equipo: Shimadzu

Alumnos: Pineda Garcia Christihan Eulises.

Sandoval Ventura Óscar.

Santiago Mendoza Rocío

Objetivo.

- Determinar la concentración de Cu en una muestra de mezcal a través de la técnica de espectrometría de absorción atómica por medio del método de curva de calibración y el método de adiciones estándar.
- De acuerdo a la NOM-142-SSA1-1995 determinar si el contenido de Cu se encuentra por debajo del límite máximo permisible.

Hipótesis.

A través de la técnica de espectrometría de absorción atómica se determinará la concentración de Cu en una muestra de mezcal. Debido a que el mezcal contiene una matriz compleja, la determinación de Cu presentará interferencias químicas durante la atomización que alterará las características de absorción del analito. Para corregir las interferencias de los componentes presentes en la muestra se utilizará el método de adición estándar con el objeto de contrarrestar las interferencias químicas introducidas por la matriz del mezcal.

Procedimiento.

a) Método curva de calibración (CC).

A partir de una disolución estándar de 200 mg/L de cobre se preparó una disolución de 100 mg/L a través de una dilución 1: 2. Posteriormente, partiendo de esta disolución se prepararon las disoluciones estándar según la tabla p. 1.

Ejemplo de cálculo de concentraciones para los estándares de Cu (Estándar 1).

$$\left(\frac{200 \text{ mg Cu}}{1000 \text{ mL}}\right) \left(\frac{5 \text{ mL}}{10 \text{ mL}}\right) \left(\frac{0.5 \text{ mL}}{10 \text{ mL}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right) = 5.0 \text{ mg de Cu/L}$$

Se realizó el mismo cálculo para determinar la concentración de los demás estándares.

Estándar Número	Volumen de disolución patrón de concentración 100 mg/L (mL)	Aforo con agua destilada (mL)
1	0.5	10 mL
2	1.0	10 mL
3	2.0	10 mL
4	4.0	10 mL

Tabla p. 1. Preparación de disoluciones estándar de cobre a partir de una disolución patrón 100 mg/L de cobre.

b) Método de adiciones estándar (AE).

A partir de una disolución estándar de 200 mg/L de cobre se preparó una disolución de 100 mg/L a través de una dilución 1: 2. Posteriormente partiendo de esta disolución se prepararon las disoluciones estándar. A cada disolución estándar se le añadió 5 mL de mezcal y se aforó a 10 mL. Véase la tabla p. 2.

Ejemplo de cálculo de concentraciones para los estándares de Cu (Estándar 4).

$$\left(\frac{200 \text{ mg Cu}}{1000 \text{ mL}}\right) \left(\frac{5 \text{ mL}}{10 \text{ mL}}\right) \left(\frac{2.0 \text{ mL}}{10 \text{ mL}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right) = 20.0 \text{ mg de Cu/L}$$

De la misma manera se realizó el mismo cálculo para determinar la concentración de los demás estándares.

Estándar Número	Volumen de disolución patrón de concentración 100 mg/L (mL)	Volumen de mezcal	Aforo con agua destilada
1	0.0	5 mL	10 mL
2	0.5	5 mL	10 mL
3	1.0	5 mL	10 mL
4	2.0	5 mL	10 mL
5	3.0	5 mL	10 mL
6	4.0	5 mL	10 mL

Tabla p. 2. Preparación de disoluciones estándar de cobre a partir de una disolución patrón 100 mg/L de cobre.

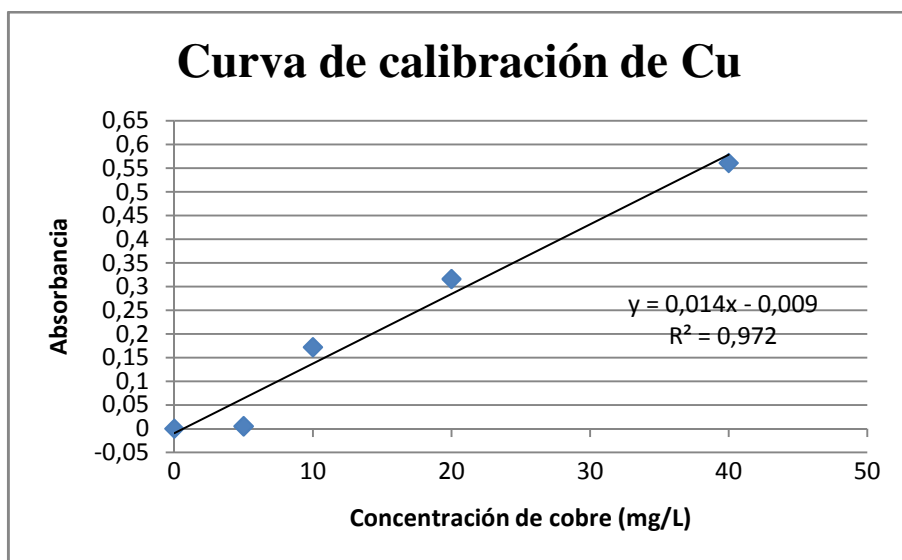
Condiciones instrumentales para la lectura del cobre.

- Longitudes de onda: 324.75 nm
- Combustible: Acetileno.
- Comburente: Aire comprimido.
- Equipo: Perkin Elmer precisely. A. Analyst 200 Atomic Absorption Spectrometer.

Resultados.

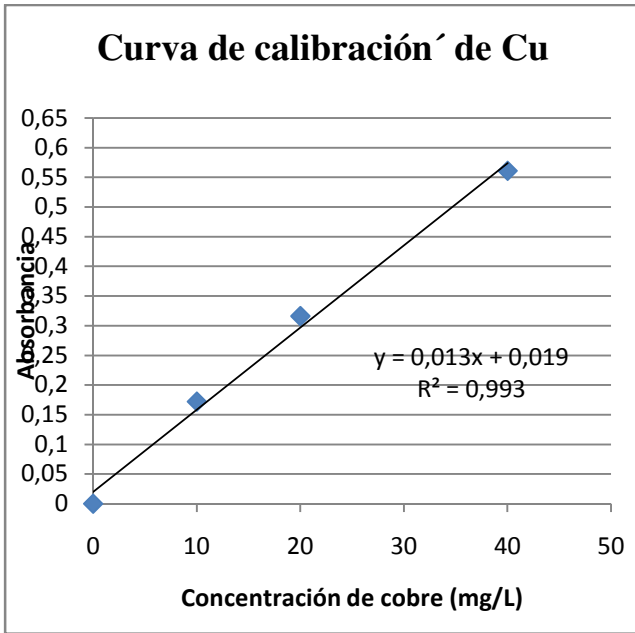
Estándar número	Concentración (mg/L) CC.	Absorbancias $\lambda = 324.75$ nm (curva de calibración)	Concentración (mg/L) AE.	Absorbancias $\lambda = 324.75$ nm (adiciones estándar)
1	5.0	0.005	0.0	0.005
2	10.0	0.172	5.0	0.055
3	20.0	0.316	10.0	0.086
4	40.0	0.561	20.0	0.147
5	-	-	30.0	0.205
6	-	-	40.0	0.289
Muestra	-	0.005	-	-

Tabla r. 1. Valores de absorbancias determinadas por el método de curva de calibración y adición estándar. Se utilizó como blanco para las determinaciones agua desionizada.

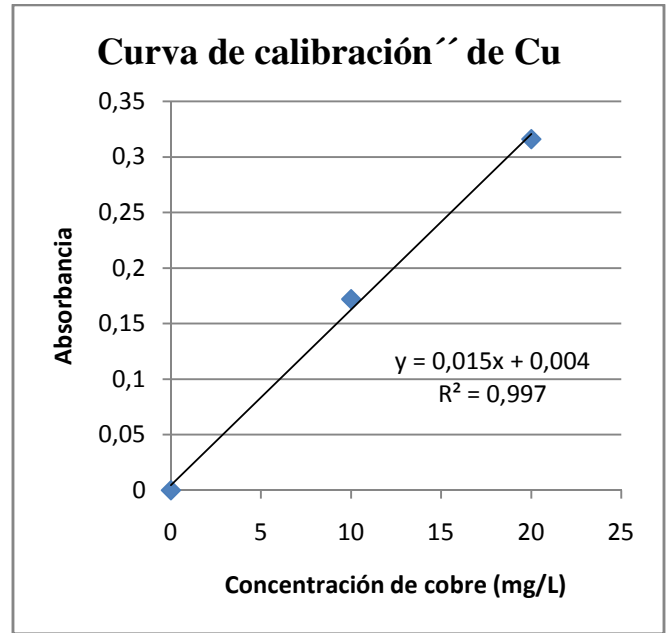


Gráfica r.2. Curva de calibración realizada con todos los datos de absorbancia obtenidos experimentalmente.

Se observa en la gráfica r. 2. que el dato experimental de la disolución de concentración de 5 mg/L no sigue la tendencia lineal de los demás datos, por lo que se decide no tomarlo en cuenta para realizar la curva de calibración para el análisis cuantitativo de cobre en mezcal.



Gráfica r.3. Curva de calibración en la que se omitió el dato experimental de la disolución de 5 mg/L por no seguir la tendencia lineal de los demás datos experimentales.



Gráfica r.4. Curva de calibración corregida en la que se omite el dato experimental de la disolución de 40 mg/L por presentar un valor de absorbancia lejano al que se tiene para la muestra problema.

En la gráfica r. 3. el valor de la ordenada al origen es muy grande comparado con el valor de absorbancia registrado para la muestra problema, por lo que se decide no tomar en cuenta el punto experimental de la disolución de 40 mg/L, para obtener un valor de ordenada menor y también porque presenta un valor lejano al que se registró para la muestra problema. Resultando finalmente, una curva como la que se presenta en la gráfica r.4.

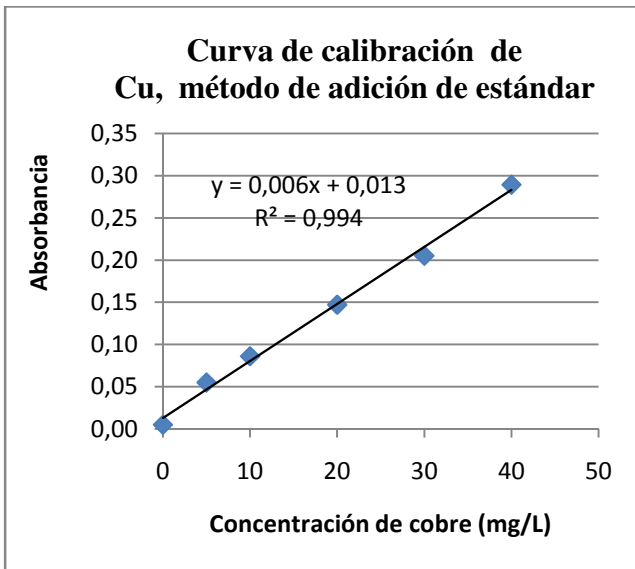
Cálculo de la concentración de cobre en mezcal, método curva de calibración.

✓ Absorbancia de muestra de cobre en mezcal : 0.005

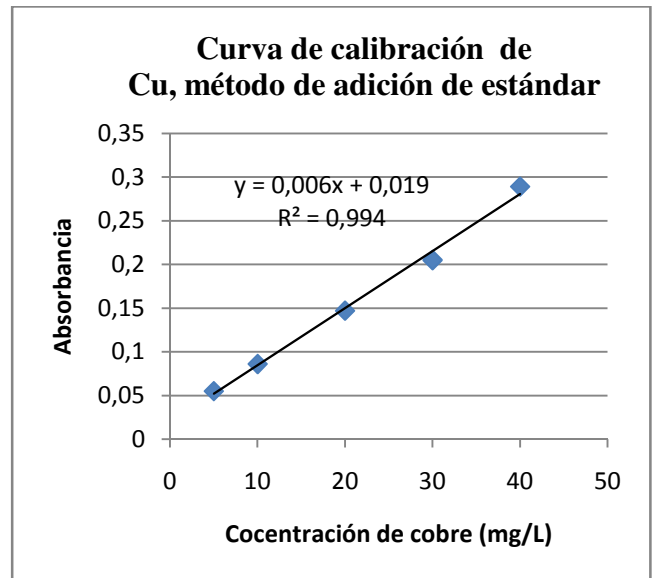
$$y = 0.0158x + 0.0047$$

$$x = \frac{0.005 - 0.0047}{0.0158} = 0.019$$

$$\text{Concentración de cobre} = 0.019 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \left(\frac{10 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \right) = 0.038 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$



Gráfica r.5. Curva de calibración mediante método de adición estándar, realizada con todos los puntos experimentales.



Gráfica r.6. Curva de calibración realizada mediante el método de adición estándar realizada sin el dato experimental de concentración cero de disolución estándar de cobre.

Se observa en la gráfica r. 5. que el valor de la ordenada al origen es mayor comparado con el que se registró para la muestra sin la adición de volumen de disolución estándar de cobre, por lo que se decide no tomar en cuenta éste, obteniendo la curva que se muestra en la gráfica r.6, en la que se observa un incremento en el valor de la ordenada al origen.

Cálculo de la concentración de cobre en la muestra, tomando en cuenta la ley de Lambert-Beer, en donde la ordenada al origen determinada por el método de adición estándar es la absorbancia de Cu en la muestra y la pendiente es una constante que implica la absorptividad y la longitud de la llama del quemador del espectrofotómetro.

$$y = 0.0065x + 0.0191$$

$$\text{Concentración de cobre} = \frac{0.0191}{0.0065} = 2.94$$

$$\text{Concentración de cobre} = 2.94 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \left(\frac{10 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \right) = 5.88 \text{ mg/L}$$

Siguiendo otro sistema algebraico es posible determinar la concentración de Cu al poner la ley de Beer en función del volumen del estándar añadido en el método de adición estándar. En donde la absorbancia (A) de las disoluciones vendrá dada por la ecuación r. 1.

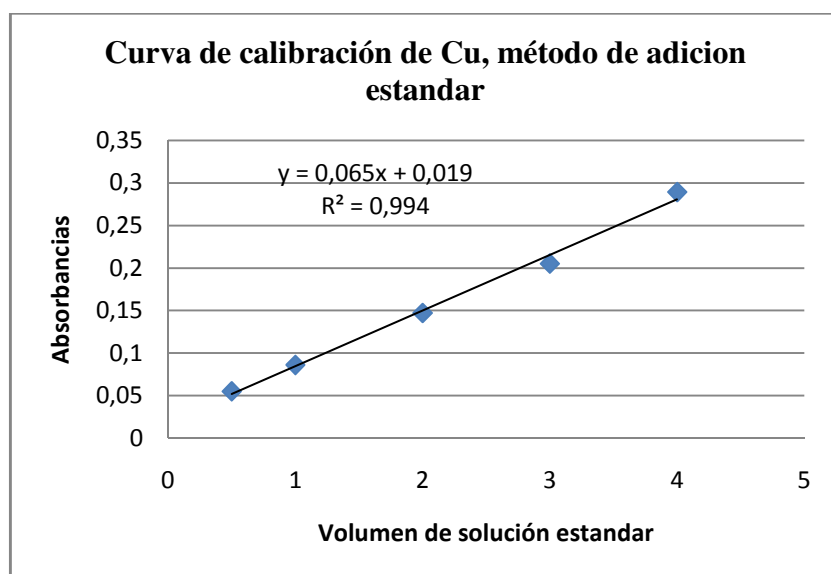
$$A = \frac{\kappa b V_x C_x}{V_t} + \frac{\kappa b V_c C_c}{V_t} \quad \text{Ecuación r. 1.}$$

En donde κ es una constante llamada absorptividad, l es la anchura de la llama del quemador del flujo laminar, V_x son las alícuotas idénticas de la solución problema con una concentración C_x que se transfieren a matraces aforados de un volumen V_t . V_c son mL de solución estándar del analito que tiene una concentración conocida C_c .

Al representar la absorbancia en función de V_c se tiene una línea recta de forma:

$$A = \frac{\kappa l C_c}{V_t} (V_c) + \frac{\kappa l V_x C_x}{V_t} \quad \text{Donde la pendiente } m = \frac{\kappa l C_c}{V_t} \text{ y la ordenada al origen } b = \frac{\kappa l V_x C_x}{V_t}$$

En la grafica r. 7. se obtienen los valores de la pendiente y la ordenada al origen:



Gráfica r.7. Curva de calibración de absorción de Cu en función del volumen de solución estándar, realizada mediante el método de adición estándar. No se considera el volumen 0 mL de disolución estándar de cobre.

En la gráfica r. 7. no se considera el dato experimental de volumen de solución estándar 0 mL debido a que se desea comparar con la determinación de Cu realizada por el método de adición estándar en donde la absorbancia está en función de la concentración (Gráfica r. 6)

La concentración de Cu precedente de las alícuotas de la solución problema (C_x) se calcula:

$$\frac{b}{m} = \frac{\frac{\kappa l V_x C_x}{V_t}}{\frac{\kappa l C_c}{V_t}} = \frac{V_x C_x}{C_c}$$

Despejando C_x :

$$C_x = \frac{bC_c}{mV_x} = \frac{(0.0191)(100 \text{ ppm})}{(0.0654)(5 \text{ mL})} = 5.84 \text{ mg/L}$$

$$\text{Concentración de cobre} = 5.84 \text{ mg/L}$$

La concentración de Cu obtiene directamente, por lo que no es necesario considerar la dilución de la muestra en la preparación de los estándares como se considera en el sistema de la determinación de Cu en donde la absorbancia esta en función de la concentración $A = f(\text{mg/L de solución estándar})$.

Los resultados de los dos sistemas empleados en la determinación de Cu por el método de adición estándar, dan valores muy parecidos, al ser éstos de 5.88 mg/L y 5.84 mg/L de Cu, de esta manera, cualquier ruta elegida para la determinar la concentración de Cu dan resultados confiables.

Análisis de resultados.

Se realizó la determinación de cobre en mezcal a través de dos métodos distintos: curva de calibración y adición estándar. El primero se realizó con disoluciones estándar de cobre, las cuales sólo contienen cobre en agua, sin embargo, la muestra donde se desea analizar cobre no sólo contiene agua, sino una mezcla de diferentes compuestos presentes en el mezcal como: etanol, azúcares, productos de la oxidación del alcohol como aldehídos y cetonas, etc.; por ello se realiza el método de adición estándar, en el que a cada disolución estándar de cobre preparado se agrega un volumen igual de la muestra problema en la que se encuentra el cobre (mezcal), de esta manera cada valor registrado de absorbancia ya cuenta con la contribución de la muestra donde se encuentra el cobre a analizar, es decir, ya se toma en cuenta el efecto de la matriz.

Las gráficas r.4 y r.6 correspondientes a los métodos curva de calibración y adición estándar respectivamente, muestran diferentes valores de pendientes ya que el que se presenta en la gráfica r.4 es mayor que el que se tiene en la gráfica r.6 así, en el método de curva de calibración se presenta una mejor sensibilidad que en el caso del método de adición estándar, efecto que se debe a la matriz que se presenta en el mezcal.

El valor de la concentración de cobre en mezcal que se obtiene a través de los dos métodos empleados es muy diferente. El valor obtenido por el método de curva de calibración es muy pequeño comparado con el valor que se obtiene por el método de adición estándar, es decir, este comportamiento se debe al efecto que la matriz tiene sobre la respuesta analítica (sobre la absorbancia) ya que mitiga la respuesta, provocando una disminución en el valor calculado de concentración de Cu por el método de curva de calibración.

Conclusión.

De acuerdo a la NOM-142-SSA1-1995 BIENES Y SERVICIOS. BEBIDAS ALCOHÓLICAS. ESPECIFICACIONES SANITARIAS. El producto evaluado presenta una concentración de Cu de 5.88 mg/L; rebasa el límite máximo permisible dictado por la norma que es de 2.0 mg/L, por lo que se debe retirar el lote de mezcal del mercado debido a que es nocivo para la salud.

Debido a que el mezcal presenta una matriz compleja, en la determinación de la concentración por el método de curva de calibración se obtienen valores subestimados porque los estándares no presentan la misma composición global del mezcal. Por el contrario, a través del método de adición estándar se toma en cuenta dicha composición y por lo tanto se obtienen valores más confiables en las determinaciones cuantitativas.

Bibliografía.

* Skoog, D. Análisis de Instrumental. Cuarta edición, España 1994. Páginas 186-189, 257-259.