

Influencia de la composición del suelo en la determinación de cromo por espectrometría de absorción atómica con llama aire/acetileno

Ibis Durán-Sosa, Mayra Granda-Valdés, Mario Simeón Pomares-Alfonso¹

Departamento de Química Analítica. Facultad de Química, Universidad de La Habana, Calle Zapata s/n entre calles G y Mazón, El Vedado, Código P 10400, La Habana, Cuba.

¹ Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Calle Zapata s/n entre calles G y Mazón, El Vedado, Código Postal 10400, La Habana, Cuba. mpomares@imre.oc.uh.cu

Recibido: 16 de mayo de 2013.

Aceptado: 12 de febrero de 2014.

Palabras clave: cromo, espectrometría de absorción atómica, llama aire/acetileno, suelos, interferencias.

Keywords: chromium, atomic absorption spectrometry, air/acetylene flame, soils, interferences.

RESUMEN. La determinación de cromo por Espectrometría de Absorción Atómica con llama aire-acetileno es compleja, en la que influyen la composición de la muestra y las condiciones instrumentales. El objetivo del trabajo consistió en estudiar la influencia de Al, Ca, Fe, K, Mg y Na por separado y juntos en la misma disolución, sobre la absorción del cromo en la llama de aire/acetileno al cambiar el flujo de acetileno y la altura del quemador. Las disoluciones de las mezclas simulaban la composición de cuatro suelos de la Cuenca del Río Quibú en La Habana, Cuba. La absorción del cromo primero aumentó y luego disminuyó con el incremento del flujo de acetileno para alturas menores (~ 2 a 4 mm) del quemador; mientras que aumentó continuamente para alturas superiores a 4 mm. Este comportamiento fue similar en ausencia y presencia de los metales interferentes. Por otra parte, la relación de la magnitud de la interferencia con el flujo de acetileno y la altura del quemador fue compleja y dependió del interferente, particularmente, a mayores alturas donde se distinguió el comportamiento del Al. La interferencia de las cuatro mezclas de Al, Ca, K, Fe, Mg y Na disminuyó en comparación con la de los elementos por separado y fue menos dependiente de los parámetros estudiados. Finalmente, se obtuvo una reducción significativa de la interferencia en la determinación del cromo en muestras de suelos mediante la adecuada selección del flujo de acetileno y la altura del quemador.

ABSTRACT. The Air-acetylene Flame Atomic Absorption determination of chromium is a complex task, being strongly influenced by sample composition and instrumental conditions. The objective of this work was to study the influence of Al, Ca, Fe, K, Mg, and Na on the absorption of chromium in the air-acetylene flame, both separately and combined in solution, when acetylene flow and burner height vary. Dissolutions of the mixtures simulated the composition of four soils from the Quibú River Basin in Havana, Cuba. Chromium absorption first increased and then decreased with increment of acetylene flow for shorter burner heights (~ 2 - 4 mm); while a continuous increase was observed for larger heights (> 4 mm). This behavior was the same in the presence and absence of interfering chemical element, mentioned above. On the other hand, the dependence of the magnitude of the interference with acetylene flow and burner height was complex and dependent on the interfering element, particularly at larger heights where the behavior of Al was remarkably different. The interference of the four mixtures of Al, Ca, K, Fe, Mg and Na decreased in comparison to individual interfering effects and was less dependent on acetylene flow and burner height. Finally, a significant reduction of interference on chromium determination in soil samples was achieved by an adequate selection of acetylene flow and burner height.

INTRODUCCIÓN

El cromo es un metal esencial o muy tóxico para los organismos vivos, según su concentración. El incremento de la actividad humana ha propiciado un aumento de la presencia de cromo en el medio ambiente. Las fuentes potenciales de contaminación de cromo son, entre otras, la minería (extracción de cromitas), el revestimiento de metales (cromados), procesos de curtidos de pieles, etc. Por tanto, el control del contenido de este elemento es frecuente y necesario en matrices ambientales.¹ En particular, la determinación de cromo en suelos es de especial interés agrícola y ambiental, ya que el suelo actúa como fuente de microelementos esenciales para las plantas, pero también puede convertirse en una fuente de contaminantes.^{2,3}

La Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) con llama de aire/acetileno se emplea para la determinación de metales, debido a su sensibilidad y gran selectividad. Sin embargo, la determinación de cromo tiene limitaciones cuyo insuficiente conocimiento puede conducir a errores sistemáticos.⁴ Se conoce que los mecanismos de atomización del cromo dependen de la estequiometría de la llama de aire/acetileno y de la composición de la disolución analizada.⁵⁻⁷

La determinación de cromo en extractos ácidos de suelos se complica, adicionalmente, por la elevada concentración de otros elementos presentes en el suelo que se transfieren a la disolución y que pueden originar interferencias no espectrales, también conocidas como efecto matriz o más comúnmente como interferencias químicas.^{4,8,9}

Diversos autores^{2,4,9-11} observaron tanto aumento como disminución de la absorción del cromo en presencia de Fe, Mg, Al, Ca, K, Zn, Na, Ni, Mn y Cu en llama aire/acetileno. Es importante destacar que en la literatura consultada no se reportaron trabajos con mezclas de interferentes. Además, los estudios de interferentes por separado se realizaron para una estequiometría de la llama y altura del quemador fijas, correspondientes a la mayor intensidad de absorción del cromo medida en una disolución sin otros elementos presentes.^{2,9}

Por otra parte, para la eliminación de interferencias se han empleado diferentes aditivos en la llama aire/acetileno^{10,12} o se ha recomendado el uso de la llama de óxido nitroso/acetileno.^{3,11} Aunque esta última solución es efectiva y su empleo se ha generalizado, la llama de óxido nitroso requiere de cuidados adicionales debido a la mayor peligrosidad potencial que su uso implica. Además, en laboratorios de bajos recursos económicos, la llama de aire/acetileno puede ser más viable, si las indeseadas interferencias son controladas.

Por estas razones, el objetivo principal del presente trabajo fue estudiar la influencia de Al, Ca, Fe, K, Mg y Na por separado y juntos en la misma disolución sobre la señal de absorción atómica del Cr en la llama de aire/acetileno al cambiar el flujo de acetileno y la altura del quemador.

Para la investigación se seleccionaron, como ejemplo, cuatro suelos de la Cuenca del Río Quibú en La Habana, Cuba.

MATERIALES Y METODOS

Reactivos

Se utilizaron el H₂O₂ al 30 % y los ácidos: HNO₃ al 65 %, HF al 40 %, HClO₄ al 64 % y HCl al 37 %. Las disoluciones de los interferentes Fe(III), Al(III), Ca, Mg, Na y K, se prepararon a partir de FeCl₃ • 6H₂O, Al₂(SO₄)₃, Ca(NO₃)₂, MgCl₂ • 6H₂O, NaNO₃ y KNO₃, respectivamente. Todos los reactivos fueron de grado analítico (Merck o Panreac). Las disoluciones de calibración del cromo se prepararon en el intervalo de concentración 0,1 mg • L⁻¹ - 2 mg • L⁻¹ mediante dilución en HCl al 10 % a partir de una disolución estándar de Cr(VI) de 1000 mg • L⁻¹. Siempre se empleó agua bidestilada

Muestras de suelos

Se seleccionaron cuatro tipos de suelos representativos de la Cuenca del Río Quibú en La Habana: pardo con carbonato (muestra I), relleno pardo con carbonato (muestra II), ferralíticos rojo (muestra III) y rendzina roja natural (muestra IV), ubicados en zonas urbanas y periurbanas de la cuenca hidrográfica del Río Quibú en La Habana. Estos suelos presentan características diferentes en cuanto a: cercanía a posibles fuentes de contaminantes, presencia de barreras mecánicas y posición en el relieve. La composición de elementos mayoritarios en estas muestras se reportó anteriormente (Tabla 1).¹³

Digestión de las muestras de suelo

Las muestras de suelo se digirieron según método normalizado.¹⁴ Se conoce que la lixiviación por este método puede ser parcial o total, según la distribución y fortaleza de la asociación del elemento en las diferentes fases mineralógicas.¹⁵⁻¹⁷ En el presente trabajo, la fracción de cromo de mayor interés fue la disuelta, la cual con mayor probabilidad pudiera tener un impacto real o no sobre el medio ambiente al ser transferida con mayor facilidad hacia los organismos vivos. Este método fue empleado previamente con éxito en estudios ambientales en suelos de la Cuenca de Río Quibú.¹³

Se pesó 1,0000 g de muestra seca, tamizada en malla de nylon de 2 mm y se trasvasó a un erlenmeyer de 100 mL, en el que se adicionaron 10 mL de HNO₃ (1 : 1). Se calentó a reflujo por 15 min en placa eléctrica a 95 °C. A continuación, se añadieron dos o tres porciones de 5 mL de HNO₃(c), para evitar la ocurrencia de pequeñas explosiones, según el contenido de materia orgánica de la muestra, hasta desaparición de humos pardos. El volumen

Tabla 1. Concentración (% m/m) de elementos mayoritarios en los suelos seleccionados de la Cuenca del Río Quibú, La Habana, Cuba

Elemento	Suelo I	Suelo II	Suelo III	Suelo IV
Al	7,1	2,3	7,7	12,2
Ca	0,86	20,7	10,9	6,1
Fe	6,4	2,4	4,7	8,4
K	0,47	0,24	0,44	0,13
Mg	0,66	0,83	0,51	0,34
Na	0,77	0,23	0,15	0,06

de la disolución se mantuvo en 5 mL. Luego, se adicionaron 2 mL de H₂O y 3 mL de H₂O₂ al 30 %, y se mantuvo el calentamiento hasta reducir el volumen a 5 mL. Seguidamente, se realizaron cuatro adiciones sucesivas de 1 mL de H₂O₂ al 30 %, mientras se calentaba. Por último, se agregaron 10 mL de HCl(c) y se calentó durante 15 min. Se filtró con papel de filtración rápida y recogió el filtrado directamente en volumétricos de 100 mL que se enrasaron con HCl al 10 %.

Se hicieron cuatro réplicas de digestión por cada muestra, dos de ellas por día. Además, se preparó un blanco de digestión para cada día. Toda la cristalería se sumergió durante 48 h en una disolución de HNO₃ al 10 % y se lavó tres veces con agua bidestilada antes de ser usada.

Medición de la absorbancia del cromo

La absorbancia del cromo se midió en un Espectrómetro de Absorción Atómica PU 9100 (Philips, Holanda). La intensidad de corriente de la lámpara de cátodo hueco se fijó en 7 mA. Se empleó la línea espectral de 357,6 nm y un ancho de banda de 0,2 nm. Se utilizó llama aire/acetileno, con el flujo de aire constante e igual a 5 L • min⁻¹. El flujo de acetileno y la altura del quemador fueron seleccionados según el experimento.

Disoluciones para el estudio de interferencias

Se prepararon dos tipos de disoluciones (Tabla 2). La primera solo con Cr (disolución 1) y la segunda con la misma concentración de Cr más un interferente (disoluciones 2 a 13) o con todos los interferentes juntos (disoluciones 14 a 17). Las disoluciones 14 a 17 simulaban la composición de los suelos I, II, III y IV, respectivamente. En todos los experimentos, las disoluciones se prepararon por duplicado y se enrasaron con HCl al 10 %, el cual fue empleado también como blanco.

La medición de la señal de cromo en ausencia y presencia de cada interferente, se realizó siempre por triplicado en cada disolución para flujos de acetileno en el intervalo de 1,0 a 2,0 L • min⁻¹ y para cada uno de esos flujos se varió la altura del quemador entre 0 y 10 mm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Variación de la absorción del cromo con la altura del quemador y el flujo de acetileno

En ausencia de interferentes y para las menores alturas del quemador ($h = 0$ y 2 mm), la absorbancia del cromo primero aumentó y luego disminuyó con el incremento del flujo de acetileno (F) en el intervalo de 1 L • min⁻¹ a 2 L • min⁻¹. Sin embargo, para h mayor de 2 mm, la absorbancia aumentó continuamente con F y varió, en general, inversamente proporcional a h en todo el intervalo de F . Así, las curvas A vs. F fueron, aproximadamente, paralelas entre sí para las diferentes alturas mayores a 2 mm (Fig. 1). Esta dependencia de la absorción con h y F fue similar en presencia de los interferentes por separado, a ambas concentraciones estudiadas y también, en presencia de las mezclas. A modo de ejemplo, se muestra la variación de la absorción con h y F en presencia de hierro a 500 mg • L⁻¹ y 1000 mg • L⁻¹ (Fig. 2).

Según estos resultados, la mayor señal del cromo se obtuvo para flujos de acetileno entre 1,8 y 2,0 L • min⁻¹ y alturas del quemador entre 4 y 8 mm, tanto en presencia como en ausencia de interferentes.

Tabla 2. Concentración ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) de elementos en las disoluciones empleadas en el estudio de interferencias

Disolución	Fe(III)	Al(III)	Ca	Na	K	Mg	Cr
1	-	-	-	-	-	-	6
2	500	-	-	-	-	-	6
3	1000	-	-	-	-	-	6
4	-	500	-	-	-	-	6
5	-	1000	-	-	-	-	6
6	-	-	500	-	-	-	6
7	-	-	2000	-	-	-	6
8	-	-	-	10	-	-	6
9	-	-	-	50	-	-	6
10	-	-	-	-	10	-	6
11	-	-	-	-	50	-	6
12	-	-	-	-	-	50	6
13	-	-	-	-	-	100	6
14	715	86	641	47	66	77	6
15	230	206	244	24	83	23	6
16	775	109	469	44	51	15	6
17	122	614	837	13	34	6	6

Interferencia de Al, Ca, Fe, K, Mg y Na

La interferencia (efecto matriz, EM) sobre la señal del Cr, se estudió a las dos concentraciones extremas (mínima y máxima) del interferente, según la composición de los suelos tomados como ejemplo. Este efecto se calculó como $EM = A/A_0$, donde A representó la absorbancia en presencia del interferente y A_0 en su ausencia. Teniendo en cuenta el error experimental, se consideró que la interferencia o efecto matriz no fue significativa cuando $0,90 < EM < 1,1$.

La magnitud de la interferencia de Na y K a las dos concentraciones estudiadas ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) fue, en general, no significativa ya que osciló entre 0,9 y 1,1 para todas las alturas y flujos iguales o superiores a $1,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Esto puede explicarse por la menor concentración de Na y K en la disolución [disoluciones 8 a 11 (Tabla 1)]. Como ejemplo se muestra la interferencia del Na (Fig. 3).

Para el resto de los interferentes se observó una interesante regularidad del efecto con la altura del quemador. Para alturas menores ($h = 0$ a 4 mm) y un amplio intervalo de flujos ($F \sim 1,2$ a $2,0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$), la absorción de Cr disminuyó en presencia de Al, Ca, Fe y Mg. Sin embargo, para alturas superiores a 4 mm la relación de la magnitud de la

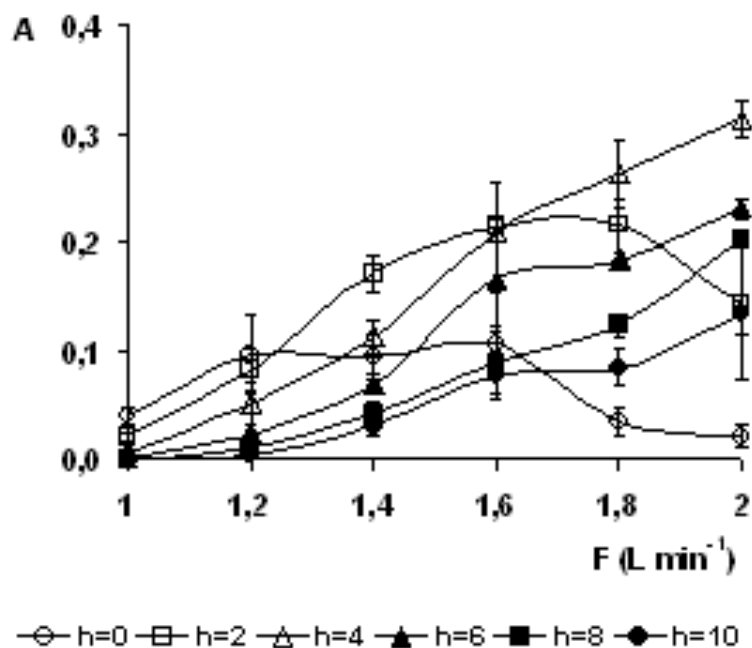


Fig. 1. Variación de la absorción de cromo (A) con el flujo de acetileno (F) y la altura del quemador (h en mm) en ausencia de interferentes.

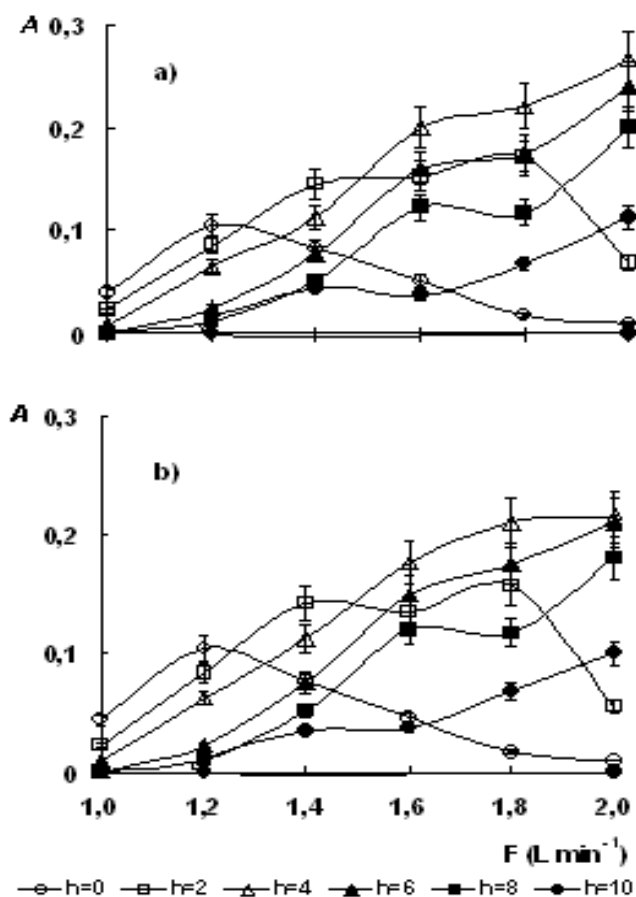


Fig. 2. Variación de la absorción (A) de cromo con el flujo de acetileno (F) a diferentes alturas del quemador (h en mm) en presencia de 500 mg · L⁻¹ (a) y 1000 mg · L⁻¹ (b) de Fe.

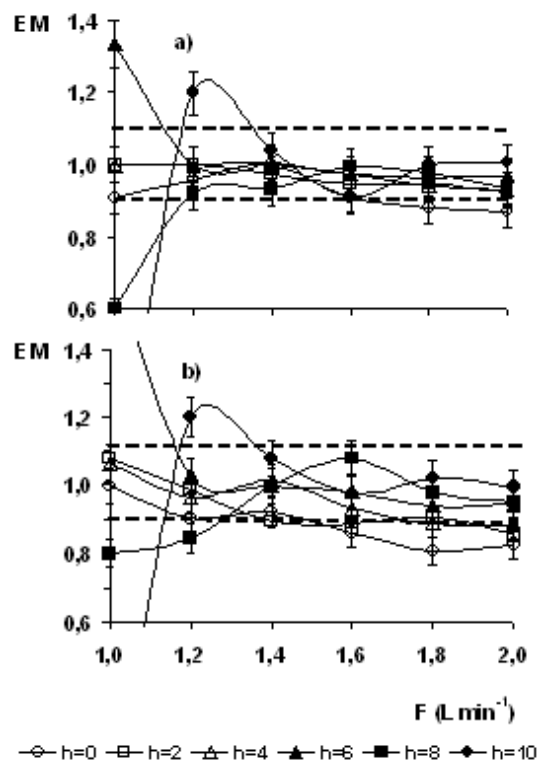


Fig. 3. Variación del efecto matriz (EM) con el flujo de acetileno (F) y la altura del quemador (h en mm) en presencia de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (a) y $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (b) de Na. Las líneas de puntos señalan el intervalo donde $0,9 < EM < 1,1$.

interferencia con el flujo de acetileno y la altura fue más dependiente del tipo de interferente. El ejemplo más interesante fue el Al para el cual se observaron tres curvas EM vs. F, prácticamente paralelas entre sí, para $h = 6 \text{ mm}$, 8 mm y 10 mm con una máxima interferencia en $F \sim 1,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ (Fig. 4). El comportamiento de las diferentes interferencias con el flujo y la altura no dependió de la concentración del interferente.

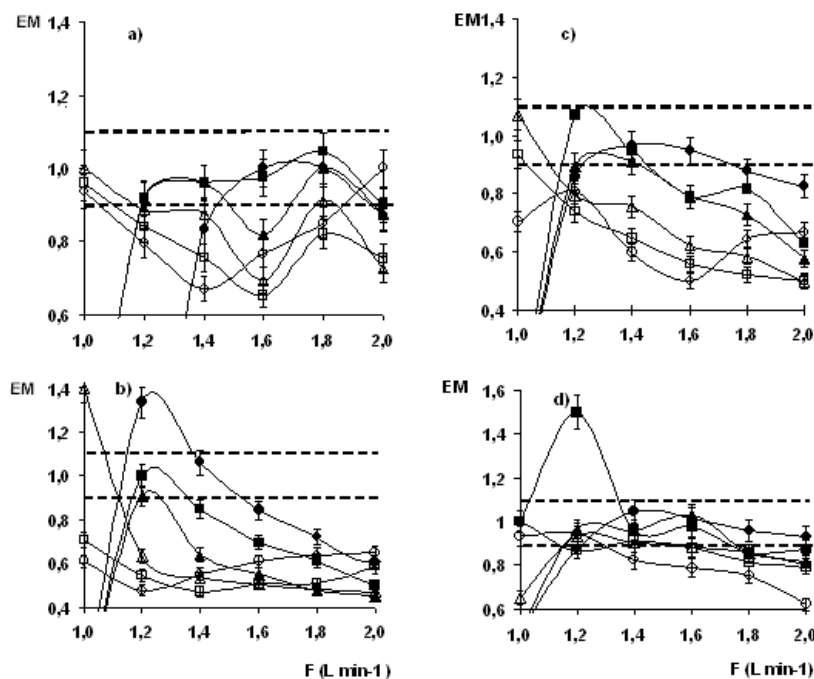


Fig. 4. Variación del efecto matriz (EM) con el flujo de acetileno (F) y la altura del quemador (h en mm) en presencia de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe (a), $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Al (b), $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Ca (c) y $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Mg (d). Las líneas de puntos señalan el intervalo donde $0,9 < EM < 1,1$.

Interferencia de las mezclas de Al, Ca, Fe, K, Mg y Na

La influencia de la altura y el flujo sobre la magnitud de la interferencia (EM) de las mezclas, disminuyó drásticamente en comparación con los interferentes en disoluciones independientes. En general, la interferencia de las mezclas no fue significativa, es decir, EM fue menor al 10 % en todo el intervalo de flujos y alturas en estudio. Excepciones de este comportamiento se observaron a baja altura ($h = 2$ mm) y a alto flujo ($F = 2$ L $\cdot$ min $^{-1}$) para las muestras III y IV (Fig. 5). Resultó interesante que el comportamiento de la interferencia de las cuatro mezclas fue diferente al que cabría esperar a partir de los efectos observados previamente por los componentes de cada una de ellas (Figuras. 4 y 5). Por ejemplo, el comportamiento de la interferencia en la muestra artificial II, en la que el componente principal era Ca a 2066 mg $\cdot$ L $^{-1}$, se diferenció notablemente del comportamiento individual del Ca a 2000 mg $\cdot$ L $^{-1}$ (Figuras. 4b y 5b). Igualmente sucedió al comparar el comportamiento de la interferencia en la muestra artificial IV con la interferencia de 1000 mg $\cdot$ L $^{-1}$ de Al (Figuras. 3b y 5d).

Esta diferencia en el patrón de comportamiento de la interferencia de los elementos mayoritarios por separado y juntos, pudiera deberse a una posible interacción entre los componentes de la mezcla. Este efecto sinérgico ha sido reportado previamente.⁴

Este estudio de interferencias permitió seleccionar las mejores condiciones de flujo de acetileno (2,0 L min $^{-1}$) y la altura del quemador (6 mm) en las que se redujo la interferencia y se mantuvo una buena señal del cromo.

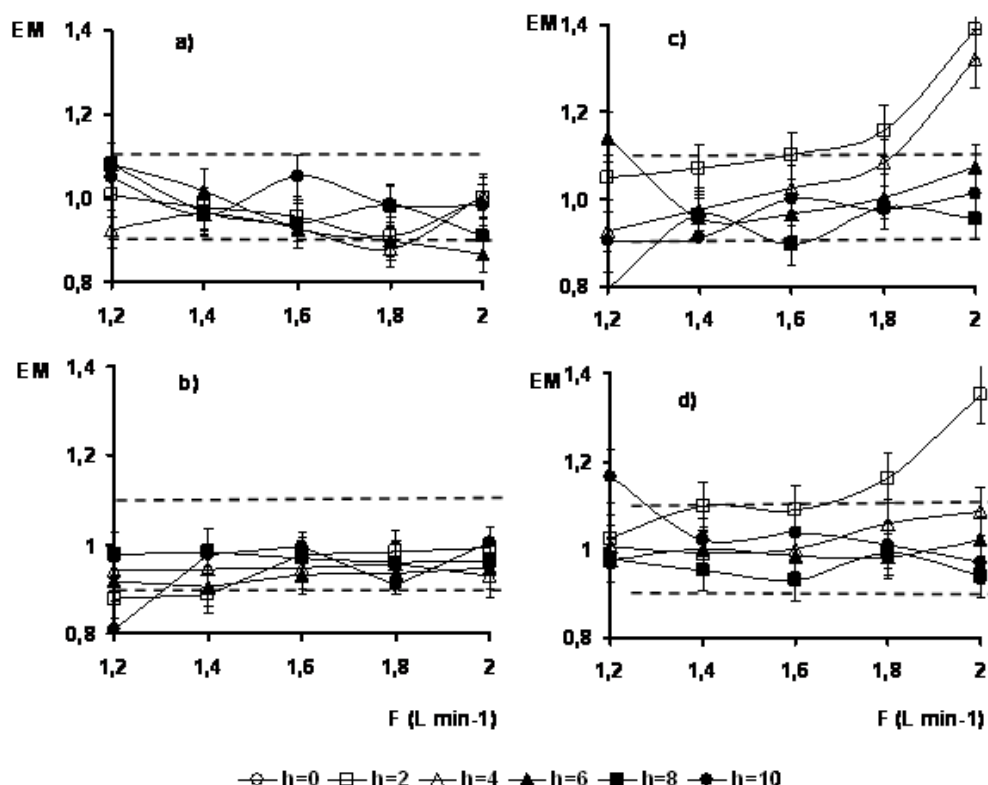


Fig. 5. Variación del efecto matriz (EM) con el flujo de acetileno (F) y la altura de quemador (h en mm) para las mezclas de interferentes que simulan la composición de las disoluciones de los suelos I (a), II (b), III (c) y IV (d). Las líneas de puntos señalan el intervalo donde $0,9 < EM < 1,1$.

Evaluación de los errores en la determinación de Cr

La evaluación del error sistemático, y particularmente, de la medición de la absorción en los extractos ácidos de los suelos, se seleccionó como herramienta para evaluar la efectividad de la selección de los parámetros flujo de acetileno y altura del quemador en la reducción de la interferencia en la determinación de Cr. El error sistemático se evaluó por el método de añadido/recobrado. Para establecer las concentraciones de adición, primero se determinó la concentración de cromo en los extractos ácidos de las cuatro muestras de suelos en las condiciones instrumentales $F = 2,0$ L $\cdot$ min $^{-1}$ y $h = 6$ mm. Se pudo apreciar, que la concentración del cromo varió en un amplio intervalo, desde 6 μ g/g en la muestra I hasta 136 μ g/g en la muestra IV (Tabla 3). En este experimento, también se evaluó la reproducibilidad como la desviación estándar relativa (DER) de la concentración medida en cada muestra. La reproducibilidad fue baja (DER = 58 %) en la muestra I, lo cual puede explicarse por la menor concentración de cromo en la misma. La absorbancia en esta muestra se midió cerca del primer punto de la curva de calibración. Para el resto de las muestras la reproducibilidad fue satisfactoria, ya que la DER fue menor o cercana al 10 % (Tabla 3).

Las muestras I y IV, representativas del intervalo de concentración de cromo, fueron seleccionadas para el estudio de recobrado. Para evaluar el error sistemático en la medición de la absorción (sin considerar la digestión), se adicionó directamente en el extracto ácido de ambas muestras, previamente digeridas y antes del enrase final, $0,30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y $0,60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ a las muestra I y IV, respectivamente. Adicionalmente, se evaluó también la exactitud del procedimiento completo (digestión de la muestra + medición de la absorción en el extracto ácido) mediante la misma adición anterior, pero antes de la digestión. Se realizaron dos réplicas en todos los casos. Los resultados podrán ser extrapolados a las muestras con concentraciones intermedias.

Tabla 3. Determinación de la concentración de cromo en suelos de la Cuenca del Río Quibú por EAA

Muestra	C_{media} ($\mu\text{g/g}$)	S^1	DER ² (%)
I	6	4	58
II	31	2	6
III	82	2	12
IV	136	10	7

¹ Desviación estándar absoluta. ² Desviación estándar relativa.

La recuperación de la concentración de cromo añadida en la muestra IV, después de la digestión, fue del 100 % (Tabla 4). Esto indicó la ausencia de error sistemático en la medición de la absorbancia y, consecuentemente, la ausencia de interferencia. Por tanto, se demostró que en la muestra IV la selección adecuada del flujo de acetileno y altura del quemador logró reducir la interferencia, tal y como se modeló durante el estudio con las disoluciones sintéticas que simulaban la composición de los suelos digeridos. En contraste con el resultado anterior, la recuperación en la muestra I fue del 83 %. Este resultado pudiera indicar la presencia de interferencia. Sin embargo, es conveniente recordar que sobre la magnitud del error sistemático pueden influir otros factores diferentes a la interferencia. Para esta muestra en particular, se verificó que la reproducibilidad en la determinación fue baja (DER = 58 %). Esto implica que el error aleatorio asociado a la determinación en esta muestra sin adición es grande y por tanto, la concentración medida que se utilizó en el cálculo del recobrado puede oscilar en márgenes realmente grandes. Por tanto, en última instancia, la recuperación del 83 % del total de cromo añadido en la muestra I también puede explicarse por la relativa baja concentración del cromo. No obstante, es oportuno señalar que una recuperación del 83 % para la baja concentración que se mide en esa muestra es aceptada en muchas ocasiones como satisfactoria. El estudio de recuperación realizado suplementariamente mediante la adición del cromo antes de la digestión, confirmó que el método seleccionado de digestión no es el más adecuado para la determinación total del cromo, lo cual se conocía para otros elementos según reportes previos.¹⁵⁻¹⁷ Nótese que la recuperación fue menor, 70 % y 57 % en las muestras I y IV respectivamente, que la obtenida con la adición después de la digestión (Tabla 4). Sin embargo, como se señaló en Materiales y Métodos no fue objetivo de este trabajo implementar un procedimiento para la determinación total del cromo. Por el contrario, se utilizaron las bondades del método empleado para extraer solo la parte del cromo ligada a las fases que este método sí disuelve.

Tabla 4. Estudio de añadido/recobrado en los suelos

Muestra	C_{sa}^1 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	C_{ad}^2	Recuperación (%)	C_{dd}^3 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Recuperación (%)
I	16	37	70	41	83
IV	129	163	57	189	100

¹Concentración de cromo en las muestras sin adición. ²Concentración en las muestras con cromo añadido antes de la digestión. ³Concentración en las muestras con cromo añadido después de la digestión.

CONCLUSIONES

El cambio de la absorción del cromo con el flujo de acetileno y la altura del quemador fue similar en ausencia y presencia de los interferentes. La variación de la magnitud de la interferencia y su naturaleza (aumento o disminución de la señal) con el flujo de acetileno y la altura del quemador mostró una relación compleja que dependió del tipo de

interferente. La interferencia de las mezclas fue mucho menor que la de los elementos por separado. Sin embargo, una vez más la altura del quemador desempeñó un papel de mayor importancia que el flujo.

Se confirmó la selección de llama reductora (flujo acetileno = $2,0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) y altura del quemador = 6 mm como condiciones de mejor compromiso para obtener la mayor señal y la menor interferencia en la determinación de Cr en los cuatro suelos de la Cuenca del Río Quibú considerados.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó dentro del Proyecto “Aumento de la confiabilidad en la cuantificación de metales en muestras ambientales y materiales de avanzada” aprobado en la convocatoria de Proyectos IMRE de 2011-2013

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COUNCIL DIRECTIVE of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture (86/278/EEC) (OJ L 181, 4.7.1986, p. 6) [Consultada 17 de abril de 2013]. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31986L0278:EN:NOT>
2. Carlosena A, López-Mahia P, Muniategui S, Fernández E, Prada D. Determination of chromium in nitric acid extracts of soils by flame and electrothermal atomic absorption spectrometry. *J Anal At Spectrom*. 1998; 13: 1361-1368.
3. Ajlec R, Cop N, Stupar J. Interferences in the determination of chromium in plant materials and soil samples by flame atomic absorption spectrometry. *Analyst*. 1988; 113: 585-590.
4. Díaz C. Estudio de interferencias en la determinación por EAA de Ni, Co, Cr, Mn en minerales níquelíferos cubanos. [Tesis en opción del título de Doctor en Ciencias Químicas]. La Habana, Universidad de La Habana; 1988.
5. Aggett J, O'Brien G. Formation of chromium atoms in air-acetylene flames. Part I. Atom formation from pure chromium compounds. *Analyst*. 1981; 106: 497-505.
6. Thomson KC. Atomic Absorption Spectrometry. *Analyst*. 1978; 103: 1258-1262.
7. Coker DT, Ottaway JM, Pradhan NK. Metal Atom Formation Processes in Flames. *Nature Phys Sci*. 1971; 233: 69-71.
8. Kitagawa K, Yanagisawa M. Spectroscopic study of atomization processes and inter-element effects on the flame emission of chromium and iron in an air-acetylene flame. *Anal Chim Acta*; 1980; 115:121-131.
9. Sahuquillo A, Rubio R, Rauret G, Griepink B. Determination of total chromium in sediments by FAAS. *Anal Chem*. 1995; 352: 572-576.
10. Zemberyová M, Barteková J, Bajcan D, Smolková R. The study of interference effects and their elimination in the determination of chromium by flame AAS. *Chem Pap*. 2003; 57:172-175.
11. Rubio R, Sahuquillo A, Rauret G, Quevauviller Ph. Determination of Chromium in Environmental and Biological Samples by Atomic Absorption Spectroscopy: A Review. *Int J of Env Anal Chem*. 1992; 47: 99-128.
12. Klaos E, Odinet V. Use of matrix-modifiers in atomic-absorption determination of chromium in argillites. *Talanta*. 1990; 37: 519-26.
13. Henríquez C. Evaluación de la contaminación por metales pesados en suelos de la Cuenca del Río Quibú. [Tesis en opción al título de Maestro en Ciencias Químicas]. La Habana, Universidad de La Habana; 2006.
14. EPA 3050B:1999: Acid Digestion of Sediment, Sludge and Soil.
15. Perez-Santana S, Pomares Alfonso MS, Villanueva-Tagle ME, Pena-Icart M, Brunori C, Morabito R. Total and partial digestion of sediments for the evaluation of trace element environmental pollution. *Chemosphere*. 2007; 66: 1545-53.
16. Galí Navarro EM, Villanueva Tagle ME, Larrea Marín MT, Pomares Alfonso MS. Comparison of USEPA 3050B and ISO 14869-1:2001 digestion methods for sediment analysis by using FAAS and ICP-OES quantification techniques. *Quim Nova*. 2011; 34(8): 1443-49.
17. Peña Icart M, Villanueva M, Toledo C, Rodríguez J, Behar M and Pomares Alfonso MS. Comparative Study of Digestion Methods EPA 3050B ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HCl}$) and ISO 11466.3 (aqua regia) for Cu, Ni and Pb Contamination Assessment in 2 Marine Sediments. *Marine Environmental Research*. 2011;72(1-2):60-66.