

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Ze

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO COMPARATIVO DE TRAZAS DE Cd, Co, Cu, Ni y Pb. DETERMINACION EN PARENQUIMA PULMONAR POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA. CASOS: 1956 Y 1988





1991

FAC. DE QUIMICA



# UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

# DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

### CONTENIDO

PAG.

10

16 16

16

17

18

20

20

85 29

64

66

### I .- INTRODUCCION ANTECEDENTES

### II.-GENERALIDADES

LOS METALES Y SU TOXICIDAD ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA ESPECTROSCOPIA DE EMISION ATOMICA CON PLASMA CON ACOPLAMIENTO INDUCTIVO

### III.-OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES OBJETIVOS PARTICULARES

### IV.-EXPERIMENTACION

MATERIAL INSTRUMENTACION ESTUDIO PRELIMINAR METODO PROCEDIMIENTO

V.-RESULTADOS

VI .- CONCLUSIONES

VII.-RESUMEN

VIII.-BIBLIOGRAFIA

### INTRODUCCION

Es un hecho que de los contaminentes ambientales, el plomo (Pb) es uno de los más nocivos para la población, ya que produce desde alteraciones neurológicas hasta efectos mutagánicos<sup>4</sup>. Es por esto, que ha sido el centro de atención de numerosos estudios en los últimos años. Sin embargo, dentro del grupo de contaminantes metálicos existen otros, tales como cadmio (Cd), cobalto (Co), cobre (Cu) y niquel (Ni), igual de nocivos que el plomo y que no se les ha dado la atención debida. Por eso en este estudio también serán incluidos.

Por otro lado, es dificil saber en qué medida se ha incrementado la contaminación del aire por metales en la ciudad de México en las últimas tres décadas, ya que hace 30 años no se realizaban monitoreos de la contaminación ambiental y en nuestros días 105 metales se monitorean como partículas y no en forma individual. Debido a que una de las principales vías de penetración de 105 metales al organismo humano es la respiratoria, reteniéndose en el pulmón el 20% de las partículas inhaladas<sup>1</sup>, si se realiza un estudio comparativo de las concentraciones de metales en tejido pulmonar humano de autopsias de los años 50°s y de las últimas años de habitantes de la ciudad de México, se conocerá de manera indirecta el incremento de la contaminación del aire por metales en esta ciudad en las últimas tres décadas.

### ANTECEDENTES

Las concentraciones de metales en el organismo humano pueden variar de acuerdo a las características de los sujetos en estudio, tales como exposición laboral (cada industria emite diferentes contaminantes a diferentes concentraciones), lugar de residencia (la contaminación ambiental varia de ciudad en ciudad), tabaquismo (el tabaco contiene algunos metales como cadmio, niquel y plomo); edad (en el organismo humano, la concentración del plomo aumenta con la edad), etc. Algunos investigadores han determinado metales en tejido pulmonar humano clasificando los casos de acuerdo a las características mencionadas, como se muestra en la tabla 1.

1.00	,						<u> </u>	
Autor	Afto	País ó Cd.	Tipo de sujetos	Cd	Co	Cu	NI	РЪ
Liebsher <sup>2</sup>	196B	Glasgow	Sujetos sanos fallecidos por accidente	0.57		10.1		
Schroeder <sup>3</sup>	1968	E.U. Africa India Japón	Niños sanos fallecidos por accidente					18 23 68 34
Shroeder <sup>3</sup>	1968	E.U. Suiza Africa India	Adultos sanos fallecidos por accidente					47 32 28 42
Teraoka <sup>4</sup>	1977	Japón	Adultos sin exposición laboral	1.6	<0.2	9.5	0.73	1.3
			Trabajador de industria de cromado	3.4	<0.2	8.7	4.3	4.1
			Trabajador de refinería de cromatos	16.6	<0.2	10.2	4.5	4.1
			Pintor de aviones	5.1	1.4	7.2	2.6	6.4
Paakkoo <sup>5</sup>	1986	Finlan- dia	Fumadores Exfumadores No fumadores	3.0 1.1 0.4				
Tovar	1988	México	Habitantes de la Cd. de México	20	34	45	56	135

### TABLA 1 METALES EN TEJIDO PULMONAR HUMANO µg/g lejido seco

### Según la tabla i se puede observar lo siguiente:

Los resultados de Schroeder para niños y adultos de E.U. y Africa demuestran que la concentración de plomo en tejido pulmonar varia de acuerdo a la edad del sujeto en estudio, siendo menor en niños. También de los resultados para adultos y niños de diferente procedencia, se nota que la concentración del plomo en tejido pulmonar varia de acuerdo al país de residencia.

De los resultados de Teraoka se concluye que las concentraciones de metales en tejido pulmonar varían de acuerdo a la exposición laboral, siendo menor en personas sin exposición a ambientes contaminados por metales.

Observando los resultados de Paakkoo, se encuentra que la concentración de cadmio en tejido pulmonar varía de acuerdo al tabaquismo, siendo mayor en fumadores.

En un estudio realizado en la Facultad de Guímica por Araceli Tovar<sup>d</sup> en 1990, se analizaron cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo en parenquima pulmonar humano de autopsias de 1988 de habitantes de la ciudad de México reportando los valores mostrados en la tabla 1. Estos resultados, junto con los que se obtendrán en la presente tesis, se utilizarán para realízar un estudio comparativo de las concentraciones de metales en parénguima pulmonar humano de autopsias de 1956 y 1988 de habitantes de la ciudad de México, con el propósito de conocer de manera indirecta el incremento de la contaminación del aire por metales en esta ciudad en las últimas tres décadas. Las muestras de parénguima pulmonar humano de autopsias de 1956 y 1988 de habitantes de 1a ciudad de México fueron donadas por el Instituto Nacional de Cardiología, contándose con el reporte de autopsia para cada caso, del cuál se obtuvieron las variables más importantes, tales como edad, sexo, motivo de muerte y tiempo de residencia en esta ciudad, esta variable fue la más importante a considerar, ya que el individuo debió de haber residido en esta ciudad al menos 20 años para que se le tomara en cuenta en este estudio.

### GENERALIDADES

### LOS METALES Y SU TOXICIDAD

Los metales pueden dividirse en esenciales (cobalto y cobre) y no esenciales (cadmio, niquel y plomo) para la vida del hombre, se dice que son esenciales porque son requeridos para el buen funcionamiento del organismo humano<sup>7</sup>. De éstos se pensaria que pueden existir en el cuerpo humano en cantidades ilimitadas, sin embargo, de igual manera que los no esenciales, si se encuentran en cantidades excesivas pueden producir efectos nocivos para la salud.

Debido a que no se cuenta con los límites máximos permisibles de contaminantes metálicos en el aire, excepto para el plomo, cuyo valor es 1.5  $\mu$ g/m<sup>3</sup>, establecido por 14 EPA (Enviromental Protection Agency), en la tabla 2 se dan las concentraciones de los metales que el hombre inhala diaramente en condiciones 1a naturales. Se entiende que en medida en aue estas concentraciones sean mayores. la salud del hombre verá 58 mayormente afectada.

> Tabla 2 Cantidad de metales inhalados<sup>1</sup> por el hombre en condiciones naturales Cđ 0.5 µg/ dia Co 0.1 µg/dia Cu 20 µg/dia NE 0.6 µg/dia Pb 3 ug/ dia

Con el fin de evitar que la contaminación del aire por metales siga creciendo y causando alteraciones en la salud de la población, es de vital importancia detectar las principales fuentes contaminantes y controlar sus emisiones al ambiente.

Principales alteraciones en la salud por contaminantes metálicos<sup>i</sup>

### Cadmio

- -Alteraciones pulmonares: irritación de las vías respiratorias, enfisema, fibrosis pulmonar y cáncer.
- -Alteraciones renales: proteinuria (presencia de una proteína de bajo peso molecular en la orina) y cáncer.
- -Daño óseo: descalcificación, osteomalacia, deformidades, fracturas, etc.
- -Sindrome cardiovascular: hipertensión y daño a la pared arterial.

### Cobalto

-Enfermedades pulmonares y neumoconiosis

-Cardiomiopatia

-Policitemia

- -Bocio
- -Cáncer

#### Cobre

-Irritación de las vías respiratorias -Alteraciones del sistema nervioso, del hígado y del riñón -Rinitis y faringitis

#### Niquel

-Insuficiencia respiratoria y neumonitis

-Hemorragia y edema cerebral

-Alteraciones en el higado, riñón y bazo

-Induce cáncer en el aparato,respiratorio y gástrico, así como en tejidos blandos y en riñón.

#### Plomo

-Daño al sistema nervioso central, principalmente en niños, manifestándose como pérdida d*e mem*oria, retraso mental, problemas de conducta, hiperactividad, etc

-Astenia: fatiga, dolor de cabeza, insomnio, dolor muscular, parálisis de las extremidades superiores, etc. -Es cocarcindoeno

-Otras alteraciones: anemia, cólico del plomo, miocarditis, etc.

Principales fuentes de contaminación del aire por metales pesados

#### Cadalo

Metalurgia no ferrosa; incineración de desechos industriales y municipales; fabricación de fertilizantes de fosfatos; combustión de carbón mineral, combustóleo y gasolina; producción de acero y fierro; aplicaciones industriales; humo de cigarro, etc.

#### Cobalto

Procesos metalúrgicos y aplicaciones industriales.

#### Cobre

Procesos metalúrgicos, producción de equipo eléctrico, amalgamas, pigmentos, vidrio, pesticidas, fungicidas, catalizadores, etc.

#### Niquel

Procesos metalúrgicos; combustión de carbón, combustóleo y aceite diesel; conversión de carbón a metano usando niquel como catalizador; convertidores catalíticos para automóviles; fábricas de fibras de asbestos; producción y uso de baterias; soldaduras; humo de cigarro, etc.

#### Plomo

Combustión de gasolina y aceite que contenga alquilos de plomo (60%); metalurgia no ferrosa (17%); producción de acero y fierro (11%); combustión de carbón (3%); incineración de desechos industriales y municipales; aplicaciones industriales, etc.

# ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATONICA<sup>8,0,10,11,12</sup>

### Definición

La espectroscopia de absorción atómica (AAS) es una técnica instrumental, espectroanalítica basada en la medición de la absorción producida, en un haz de radiación de una longitud de onda adecuada procedente de una fuente de emisión de una intensidad constante, por un medio compuesto por átomos del elemento a analizar.

Esta técnica es selectiva, precisa y sensible, por eso se utiliza en el análisis de elementos que se encuentran en pequeñas Cantidades, en ppm o ppb (mg/l o  $\mu$ g/l), en las áreas de química, medicina, contaminación ambiental, petroquímica, agricultura, etc.

### Principios básicos

-Todos los átomos pueden absorber radiación.

-La longitud de enda a la cual se absorbe la radiación es específica para cada elemento en partícular.

-La cantidad de radiación absorbida es proporcional a la concentración de Atomos absorbentes.

- Un espectrofòtumetro de AAS consta de las siguientes partes: (fig 1)
- -Una fuente de radiación que emita a la longitud de onda característica del analíto.
- -Un atomizador para crear una población de átomos del analito.
- -Un monocromador que separe la radiación característica de las otras radiaciones.
- -Un sistema óptico que dirija la radiación de la fuente a través de la población de itomos y dentro del monocromador.
- -Un detector sensible a la radiación. Puede ser un fotomultiplicador que amplifique la señal y la transmita al sistema electrónico.
- -Un sistema electrónico que mida la señal del detector y la presente como una medida analítica útil, por ejemplo absorbancia



-

Principio de operación del espectrofotómetro de AAS

La solución de la muestra se aspira a través de un nebulizador que genera un aerosol fino dentro de una cámara de mezclado. Aqui el aerosol de la muestra se mezcla con los gases, que lo arrastra a la cabeza del quemador en donde ocurre la combustión y la atomización de la muestra.

La radiación #9 la fuente se enfoca sobre la celda de muestreo, que es la flama, donde los itomos en estado fundamental absorben la radiación característica, y luego se dirige al monocromador que aisla la radiación de longitud de onda determinada. Esta radiación se enfoca mobre el detector, la meñal pama al amplificador y finalmente al sistema electrónico de lectura.

## ESPECTROSCOPIA DE ENISION ATONICA <sup>13,14,15,16</sup> PLASMA CON ACOPLANIENTO INDUCTIVO

### Definición

CON

La espectroscopia de emisión atómica con plasma con acoplamiento inductivo (ICP-AES) es una técnica analítica para la determinación de elementos basada en la emisión de radiación por átomos libres excitados, donde la fuente de excitación es un plasma con acoplamiento inductivo.

Al igual que la AAS se utiliza para la detección de elementos que se encuentran en ppm o ppb.

#### Principios básicos

Cuando una muestra se calienta lo suficiente, el analito se disocia de sus compuestos y sus átomos se excitan. Estos emiten una radiación característica cuya intensidad es proporcional a la concentración del analito en la muestra.

Un espectrofotómetro de ICP-AES está integrado por lo siguiente: (Fig.2)

-Nebulizador neúmatico

-Cámara de nebulización

-Antorcha

-Generador de radio frecuencia

-Monocromador de barrido secuencial

-Sistema óptico

-Fotomultiplicador

-Sistema electrónico de control y lectura





#### Principio de operación del equipo

El nebulizador neumático convierte la muestra liquida en un aerosol que pasa a través de una cámara de condensación donde se eliminan las gotas gruesas y finalmente se introduce en la antorcha del plasma por medio de argón.

Esta antorcha consiste de 3 tubos de cuarzo concéntricos rodeados por una bobina de inducción, conectada a un generador de radiofrecuencia.

Por el tubo exterior fluye el argón formador del plasma a un flujo de 10 a 20 l/min., por el tubo intermedio fluye el gas auxiliar, que sirve para enfríar las paredes de la antorcha con un flujo de 0.5 a 1.5 l/min y por el tubo interior fluye el argón transportador de la muestra a un flujo de 0.5 a 2.5 l/min., mientras que la muestra se aspira a 2 ml/min. (Fig. 3).

La fuerza electromotriz inducida en la antorcha causa la ionización del gas neutro, creando así un plasma que alcanza una temperatura cercana a 10,000 °C, lo que permite la excitación de los átomos.

La radiación característica emitida se dispersa por una red de difracción en sus lineas espectrales. La rotación de esta red, dirigida por un motor de pasos y controlado por el ordenador, permite la selección de la longitud de onda característica del analito en forma secuencial.

Las intensidades de las líneas pueden convertirse, por medio de un receptor opto-electrónico, en una tensión eléctrica que es proporcional a la concentración del elemento analizado.



## FIG. 3 REPRESENTACION ESQUENATICA DE UNA DESCARGA De plasma con acoplamiento inductivo

### COMPARACION ENTRE ICP-AES Y AAS

### Ventajas ICP-AES<sup>17</sup>

Anàlisis multielemental. En ICP-AES, se pueden detectar 60 elementos en una sola muestra simultànea o secuencialmente, utilizando la misma fuente de excitación. En AAS se usa una fuente de radiación para cada elemento, lo que ocasiona que sólo pueda determinarse un solo elemento en cada anàlisis. Esto permite que en ICP-AES se utilice un volumen menor de muestra y que el tiempo de anàlisis por elemento disminuya considerablemente.

Mejor límite de detección para elementos refractarios. A la temperatura de 3000 °C, que se tiene en la flama de AAS, algunos elementos, tales como P, La, B, etc. no se pueden atomizar adecuadamente, esto impide que se detecten en pequeñas concentraciones. Con la temperatura de 10,000 °C que se alcanza en ICP-AES, estos elementos se pueden determinar en ppm o ppb.

Amplio intervalo lineal. En ICP-AES, debido al amplio intervalo lineal, se pueden determinar concentraciones de 0.01 a 1000 ppm. En AAS el intervalo lineal no es tan amplio, de tal modo que si la concentración queda fuera de éste, la muestra a analizar tiene que diluírse.

Menos interferencias quimicas. Algunos elementos forman compuestos térmicamente estables, dificiles de disociar a la temperatura de la flama usada en AAS, ocasionando que el número de Atomos libres disminuya, provocando un decremento de la absorbancia y un resultado inexacto de la concentración, por eso es necesario preparar la muestra de manera distinta, dependiendo del analito y del tipo de matriz en la que se encuentre para eliminar las interferencias químicas. En ICP-AES, estas interferencias no se presentan, ya que a la temperatura de 10,000 °C, todos los compuestos se disocian en sus Atomos.

### Ventajas AAS

La AAS es más económica. El esplitrofotómetro de AAS es de 5 a 7 veces más económico que uno de ICP-AES. Además en ICP-AES el costo por consumo de argón eleva el precio de operación del equipo.

Fácil modificación de las condiciones de operación. En ICP-AES, una vez calibrado el espectrofotómetro, es dificil modificar las condiciones de operación del equipo durante el análisis, ya que se establecen desde el principio de éste. En AAS existe mayor facilidad de modificar estas condiciones manualmente para la determinación de cada uno de los elementos.

### OBJETIVOS

### OBJETIVOS GENERALES

Realizar un estudio comparativo de las concentraciones de cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo en parénquima pulmonar humano de autopsias de 1956 y 1988 de habitantes de la ciudad de México.

Evaluar la variación de la contaminación ambiental por cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo en la ciudad de México en las últimas tres décadas a través del cambio de las concentraciones de estos metales en parénquima pulmonar humano de autopsias de 1956 y 1988 de habitantes de esta ciudad.

### OBJETIVOS PARTICULARES

Ratificar la metodologia de anàlisis de metales en parénquima pulmonar humano por Espectroscopia de Absorción Atómica, propuesto en la referencia 6

Determinar las concentraciones de cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo en parénquima pulmonar humano de 70 autopsias de 1956 de habitantes de la ciudad de México por Espectroscopia de Absorción Atómica

### EXPERIMENTACION

### MATERIAL

### Muestras:

70 muestras de parénquima pulmonar humano de autopsias de 1956 de habitantes de la ciudad de México, fijadas en formol.

### Reactivos

Acido nítrico concentrado, suprapuro. Merck Acido sulfúrico concentrado, suprapuro. Merck Agua oxigenada. Merck Patrones de 1000 ppm de cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo. Merck Agua desionizada y tridestilada.

Material de vidrios

Admás del material común usado en un laboratorio de Química Analítica, se utilizaron crisoles de cuarzo.

### INSTRUMENTACION

Espectrofótometro de AAS Perkin-Elmer, Modelo 2380

Tabla 4 Parámetros óptimos de operación del espectrofotómetro de AAS <sup>48</sup>					
Metal	Cd	Co	Cu	NI Pb	
Longitud de onda(nm)	228.8	240.7	324.7	232.0 283	
Abertura de la rendija(nm)	0.7	0.7	0.7	0.2 0.3	
Tipo de lámpara	*	**	**	**	
Flama	aire-a	cetilenc	,		
Tipo de flama	oxidan	te			
Modo de señal	absorb	ancia			
Tiempo de lectura	3 segu	ndos			
Corrector de	lámpar	a de deu	terio	in a singi la anti- Antana anti-	
señal de fondo					
Espectofotómetro de ICP- monocromador de barrido sec	-AES, A	RL, 🕨	odel o	35000	
Tabla 5 Parámetros del espectro	optimos fotómetr	de oper o de ICF	ación c	iel	
Potencia del generador de fr	ecuencia			1200 W	
Flujo del argón formador del	l plasma			7 1/min.	
Flujo del gas auxiliar				1 l/min.	
Flujo del gas acarreador de	la muest	ra		2.5 1/mir	
Metal			Longitu	ud de onda(nr	
Cadmio				214.4	
Cobalto					
				237.8	
Cobre				237.8 324.7	

Niquel Plomo

18

220.3

#### ESTUDIO PRELIMINAR

A 10 muestras de parénquima pulmonar se les determinaron las concentraciones de cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo con dos técnicas de análisis distintas: AAS e ICP-AES con el fin de verificar la coincidencia de los resultados.

A pesar de que las concentraciones determinadas fueron muy pequeñas, alrededor de 1 ppm para el cadmio, 3 ppm para el cobalto, 10 ppm para el cobre, 3 ppm para el niquel y 10 ppm para el plomo, se lograron detectar por ambas técnicas de análisis.

Los resultados obtenidos por ambas técnicas de análisis difirieron entre si menos del 15 %, lo que hubiera permitido realizar el análisis de los casos de 1956 por cualquiera de las dos técnicas, ya que este estudio es un comparativo y una diferencia del 15 % no hubiera afectado los resultados de éste.Sin embargo, debido a que 'las autopsias de 1988 fueron analizados por AAS, se prefirió usar esta técnica, y así utilizar la misma metodología de análisis en el estudio de las autopsias de 1956 y 1968.

Ya que los metales en tejidos biológicos están en trazas, se determinó para cada elemento, el limite de detección, el limite de cuantitificación, la confiabilidad y el intervalo lineal en el rango de concentraciones de 0.01 a 2.5 ppm ya que el citado en el manual de operación del espectrofotómetro de AAS está determinado a concentraciones mayores.

Debido a que las muestras de parénquima pulmonar fueron conservadas en formol por 30 años, se pensaria que este disolvente pudo haber extraído los metales, por eso se analizó cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo en el formol de 10 muestras, encontrandóse que ninguna contenía trazas de estos metales.

#### METODO

Para cada uno de los elementos de este entudio, se determinó el intervalo lineal, el límite de detección y el límite de cuantificación en el espectrofotómetro de Absorción Atómica.

Se prepararon blanco, patrones y muestras, se leyó la absorbancia para cada elemento en cada disolución preparada, se trazaron las curvas de calibración, se restó la absorbancia del blanco a las muestras y patrones, y se determinaron las concentraciones de los analitos en las muestras de parénguima pulmonar.

#### PROCEDIMIENTO

Determinación del intervalo lineal Se prepararon 15 disoluciones patrón para cada elemento con concentraciones entre 0.01 y 2.5 ppm.

Para cada patrón, se prepararon triplicados de disoluciones y para cada disolución se leyó su absorbacia por triplicado.

Determinación del limite de detección, del limite de cuantitificación y de la confiabilidad.<sup>20</sup> El límite de detección se define como la concentración del analito que da una señal que se distingue, con un cierto grado de confianza, del fondo (ruido del equipo).

El límite de cuantificación se define como la concentración más baja determinable cuantitavimente y es igual a 3 veces el límite de detección.

Para la determinación del límite de detección, del límite de cuantificación y de la confiabilidad, se prepararon 30 patrones iguales de una concentración tal, que su absorbancia fuera alrededor de 0.006 unidades y para cada patrón se tomó su lectura de absorbancia por triplicado

#### Preparación de la muestra

Cada muestra se preparó por duplicado.

-Secar apróximadamente 3g. de parénquima pulmonar en estufa a 100 °C hasta peso constante.

-Homogeneizar la muestra, moliéndola

-Pesar 0.5 g de muestra en balanza analítica.

-Agregar 3 ml. de ácido sulfúrico concentrado y calentar levemente en parrilla hasta la aparición de humos blancos. -Dejar enfriar

-Agregar 2 ml. de Acido nítrico concentrado y volver a calentar hasta la aparición de humos blancos

-Dejar enfriar

-Agregar gotas de agua oxigenada hasta la decoloración total de la solución.

#### Preparación del blanco

El blanco se preparó por triplicado y de igual manera que las muestras, sólo que sin el tejido pulmonar.

#### Preparación de patrones

Se partió de los patrones de 1000 ppm y se realizaron diluciones sucesivas hasta obtener el patrón de la concentración deseada. Las últimas diluciones se aforaron con solución blanco con el fin de igualar las matrices entre muestras y patrones.

#### Determinación de la curva de calibración

Se prepararon soluciones patrón con concentraciones dentro del intervalo de trabajo y el intervalo lineal.

De cada patrón se prepararon triplicados de disoluciones y se leyó la absorbancia por triplicado para cada disolución.

### RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados experimentales de la determinación de cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo en parénquima pulmonar humano por AAS e ICP~AES.

### TABLA 6 DETERMINACION DE METALES EN PARENQUIMA PULMONAR POR AAS E ICP-AES µg/g. de tejido seco

	(	d		<b>Io</b>	) (	Cu	) ,	41	1	°Ь
Clave Muestra	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP	AAS	ICP
1804	1.3	1.8	2.47	2.12	9.3	10.5	N.D.	N.D.	5.58	6.2
1815	0.87	0.96	N.D.	N.D.	10.3	8.75	2.84	3.02	8.16	9.20
1797	0.88	0.99	4.72	4.21	19.1	21.5	N.D.	N.D.	8.21	7.89
1861	1.46	1.28	2.32	1.99	11.9	13.5	N.D.	N.D.	11.5	12.15
1702	1.33	1.45	N.D.	N.D.	9.4	10.2	2.74	2.51	12.2	13.5
1915	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14.4	13.2	2.39	2.53	3.25	2.87
1878	N.D.	N-D.	4.73	4.12	9.9	11.2	2.89	3.12	N.D.	N.D.
1879	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.6	10.1	3.3	2.89	15.0	16.2
1885	1.70	1.47	N.D.	N.D.	8.1	9.3	3.85	4.12	N.D.	N.D.
1868	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	11.3	10.5	4.35	4.25	N.D.	N.D.

N.D.: No detectable

### ANALISIS DE DATOS EXPERIMENTALES

En seguida se presenta el anàlisis de los datos experimentales para la determinación del intervalo lineal, el límite de detección, el límite de cuantificación, la confiabilidad y la curva de calibración del cadmio. El manejo de datos fue el mismo para todos los elementos, así que para los demás sólo se presentarán los resultados.

Determinación del Intervalo lineal De las 9 lecturas de absorbancias para cada concentración, Tabla 7, se calculó su promedio (X) y su intervalo de confianza (I.C.) según la siguiente ecuación:

(1)

Donde :

s: desviación estándar
t: t de Student
n: número de eventos
n: 9

De tablas:

t= 2.306

El intervalo lineal (I.L.) se determinó efectuando regresión lineal en diferentes intervalos y se tomó aquél que tuviera un coeficiente de correlación (C.C.) cercano a 0.999, obteniéndose los siguientes resultados:

I.L : De 0.025 a 1.25 ppm. C.C.: 0.9984 m: 0.0239

donde a es la pendiente de la recta del intervalo lineal.

Se calculó el % de error relativo (% E.R.) para cada punto del intervalo lineal según la relación:

% E.R.= I.C./X \$ 100

El % de erior relativo, máximo (% E.R.M.) en el intervalo lingal fué 1.7%.

En una misma gráfica se trazó la Curva de Absorbancia Promedio vs Concentración y el Intervalo Lineal con su Intervalo de Confianza. Gráfica 1

Determinación del límite de detección De los resultados experimentales, Tabla 8, se calculó el promedio de las 30 lecturas de absorbancia y su intervalo de confianza, obteniéndose los siguientes resultados:

X=0.0076 I.C.= 0.0005

En una misma gráfica, se trazó la Curva de Absorbancia vs. No, de evento, el Promedio de Absorbancias y su. Intervalo de Confianza. Gráfica 2 Calculo del limite de detección El limite de detección (L.D.) se calculó según la siguiente ecuación:

L.D.= 3Cs / X (2)

#### Dondet

- C: es la concentración del patrón utilizado en la determinación del limite de detección.
- s: desviación estándar de las absorbancias de los 30 patrones de la misma concentración
- X: el promedio de las absorbancias de los 30 patrones de la misma concentración

فاستعذ والاعتداء ليتحص وراران

han half and she had a second with

#### Obteniéndose:

C=0.05 ppm. X=0.0076 s=0.0007 t=2.045 I.C.=0.0005 L.D.=0.015 ppm.

Cálculo del limite de cuantificación El limite de cuantificación se determinó según la siguiente ecuación:

### L.C.= 10Cs/ X (3)

Obteniendose:

### L.C.= 0.046 ppm.

Cálculo de la confiabilidad La confiabilidad (% E.R.) se calculó con la siguiente relación: % E.R.= I.C./ % # 100 Obteniéndose: % E.R.=6.6% Determinación de la curva de calibración

De los resultados experimentales para cada patrón, tabla 9, se calculó el promedio de las 9 lecturas de absorbancias, su promedio y su intervalo de confianza.

La curva de calibración se ajustó a una linea recta por mínimos cuadrados, obteniéndose los siguientes resultados:

C.C.≕ 0.9946 m = 0.1360 % E.M.= 1.5%

En una misma gráfica se trazaron la Curva de Absorbancia Promedio vs Concentración y la Curva de Calibración ajustada con su Intervalo de Confianza. Gráfica 3

26

### CADMIO

Concentración Patrón (ppm)	Absorbancia Promedio	I.C. (±)
0.01	0.004	0.0005
0.025	0.005	0.0006
0.05	0.006	0.0005
0.075	0.007	0.0006
0.1	0.008	0.0008
0.25	0.011	0.0007
0.5	0.019	0.0007
0.75	0.023	0.0008
1.0	0.030	0.0009
1.25	0.035	0.0007
1.5	0.041	0.0010
1.75	0.048	0.0011
2.0	0.052	0.0011
2.25	0.057	0.0011
2.5	0.065	0.0011

TABLA 7 INTERVALO LINEAL

I.L.: 0.025 A 1.25 ppm C.C.: 0.7984 m: 0.0239 % E.R.M.:1.7 %

Patrón No.	Absorbancia Promedio
	0.007
2	0.007
3	0.007
4	0.007
	0.007
6	0.007
7	0.009
8	0.008
9	0.007
10	0.007
党教室部的11年代初日刊	0.008
12	0.007
13	0.008
14	0.007
15	800.0
16	0.007
17	0.007
18	0.008
17	0.007
20	0.007
21	0.007
22	0.009
23	0.008
24	0.007
25	0.008
26	0.007
27	0.007
28	0.004
27	0.007
	0.008

TABLA 8 LIMITE DE DETECCION

C: 0.05 ppm X: 0.0076 s: 0.0007 t: 2.045 I.C.:0.0005 L.D.:0.015 ppm L.C.:.046 ppm X E.R.:16.6 %

Concentración	Absorbancia	I.C.
Patrón (ppm)	Promedio	(±)
0.01	0.004	0.0048
0.03	0.008	0.0048
0.05	0.010	0.0011
0.07	0.012	0.0013

TABLA 9 CURVA DE CALIBRACION

C.C: 0.9946

m: 0.1360

2 E.R.H.: 1.52







### COBALTO

-		
Concentración Patrón (ppm)	Absorbancia Promedio	I.C. (±)
0.01	0.003	0.0004
0.025	0.004	0.0005
0.05	0.004	0.0005
0.075	0.005	0.0006
0.1	0.006	0.0005
0.25	0.007	0.0006
0.5	0.013	0.0007
0.75	0.017	0.0008
1.0	0.021	0.0007
1.25	0.026	0.0007
1.5	0.029	0.0010
1.75	0.032	0.000B
2.0	0.035	0.000B
2.25	0.040	0.0010
2.5	0.042	0.0007
한 것을 가 가슴을 가 나 감독한 사람 영화가 하고 것	的复数动物物 网络花花 化分子子	

### TABLA 10 INTERVALO LINEAL

I.L.:0.075 A 1.75 ppm C.C.: 0.9959 m: 0.0154 % E.R.M.: 2.1 %

Patrón	Absorbancia
No.	Promedio
1 2 3 4 5 6 7 8 9 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 23 24 23 24 25 26 27 26 27 30	0.010 0.010 0.011 0.011 0.010 0.011 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.010 0.011 0.010 0.011 0.010 0.011 0.010
C: 0,	3 ppm
X: 0,	010
S: 0,	0005
t: 2,	045
I.C.10,	0002
L.D.10,	05 ppm
L.C.10,	16 ppm
% E.6.1	2.0 %

### TABLA 11 LIMITE DE DETECCION

Concentración Patrón (ppm)	Absorbancia Promedio	1.C. (±)
0.05	0.006	0.0005
0.1	0.008	0.0007
0.3	0.010	0.0007
0.5	0.012	0.0012
0.7	0.014	0.0012

TABLA 12 CURVA DE CALIBRACION

m: 0.0114 C.C.: 0.9963 % E.R.M.:1.07%







### COBRE

Concentración Patrón (ppm)	Absorbancia Promedio	I.C. (±)
0.01	0.004	0.0004
0.025	0.005	0.0005
0.05	0.005	0.0005
0.075	0.00B	0.0005
0.1	0.012	0.0006
0.25	0.020	0.0007
0.5	0.032	0.0006
0.75	0.042	8000.0
1.0	0.055	0.0008
1.25	0.066	0.0009
1.5	0.078	0.0009
1.75	0.071	0.0010
2.0	0.105	0.0011
2,25	0.123	0.0009
2.5	0.140	B000.0

TABLA 13 INTERVALO LINEAL

I.L.: 0.1 A 2.0 ppm C.C.: 0.9949 m: 0.15 X E.R.M.:0.5%

### TABLA 14 LIMITE DE DETECCION

Patrón No.	Absorbancia Promedio
1 2 3 4 5 6 7 9 9 10 12 13 13 15 15 16 17 17 19 19 19 20 21 22 23 24 24 25 25 25 25 25 26 27 28 29 30	0.015 0.015 0.016 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.014 0.015 0.014 0.015 0.014 0.015 0.014 0.015 0.015 0.015 0.016 0.015 0.016 0.015 0.016 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015 0.015
30 C: 0 X: 0 S: 0 C: 2 I.C.10 C.D.10 L.C.10 X: E.R.	0.015 

Concentración	Absorbancia	I.C.
Patrón (ppm)	Promedio	(±)
0.05	0.007	0.0004
0.1	0.009	0.0007
0.3	0.015	0.0007
0.5	0.020	0.000B
0.7	0.025	0.0007

TABLA 15 CURVA DE CALIBRACION

C.C. 10.9963 m: 0.027

% E.R.M.: 1.02%







## NIQUEL

Concentración Patrón (ppm)	Absorbancia Promedio	I.C. (±)
0.01	0.005	0.0005
0.025	0.006	0.0006
0.05	0.007	0.0006
0.075	0.008	0.0005
0.1	0.009	0.0007
0.25	0.013	0.0008
0.5	0.017	0.0008
0.75	0.025	0.0007
1.0	0.030	0.0009
1.25	0.039	0.0009
1.5	0.049	0.0008
1.75	0.054	0.0007
2.0	0.063	0.0010
2.25	0.070	0.0010
2.5	0.078	0.000B

### TABLA 16 INTERVALO LINEAL

I.L.: 0.01 A 2.5 ppm C.C.: 0.9969

m: 0.028

% E.R.M.:1.06%

### TABLA 17 LIMITE DE DETECCION

Patrón	Absorbancia
No.	Promedio
1 2 3 4 5 6 7 8 9 7 10 11 12 13 13 14 15 14 15 14 15 14 15 14 15 14 15 14 15 12 22 20 21 22 23 24 22 23 24 22 23 24 22 23 24 25 26 27 27 28 29 30	0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.007 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.005 0.007 0.005 0.007 0.005
C: 0.	03 ppm
X: 0.	0057
S: 0.	0008
ti 2.	045
i.C.10.	0003
L.D.10.	01 ppm
L.C.10.	05 ppm
X E.R.1	5.2%

Concentración Patrón (ppm)	Absorbancia Promedio	1.C. (±)
0.01	0.005	0.0012
0.03	0.007	0.0007
0.05	0.007	0.0014
0.07	0.012	0.0007

TABLA 18 CURVA DE CALIBRACION

C.C.: 0.992

Z E.R.M. 12.047 Z







Concentración Patrón (ppm)	Absorbancia Promedio	I.C. (±)
0.01	0.003	0.0003
0.025	0.003	0.0004
0.05	0.004	0.0004
0.075	0.005	0.0005
0.1	0.006	0.0005
0.25	0.007	0.0006
0.5	0.008	0.0006
0.75	0.011	0.0007
1.0	0.013	0.0005
1.25	0.015	0.0007
1.5	0.018	0.0008
1.75	0.020	0.0007
2.0	0.023	0.0007
2.25	0.025	0.0009
2.5	0.028	0.0010

TABLA 19 INTERVALO LINEAL

I.L.: 0.1 A 2.5 ppm C.C.: 0.9989 m: 0.0096 X E.R.H.:3.4%

Patrón No.	Absorbancia Promedio
1	0.007
2	0.007
3	0.008
4	0.007
5	0.008
6	0.007
「「「「「「」」」	0.009
8	0.007
9	0.008
10	0.007
11	0.007
12	0,007
13	0.008
14	0.007
15	0.007
16	0.008
17	0.007
18	0.007
10	0.007
20	0.007
	0.007
<b>1</b>	0.009
	0.008
40	0.003
24	0.007
1988 - <b>19</b> 88 - <b>19</b> 88 - 1988	0.007
40	0.007
<b>27</b>	0.008
28	0.009
29	0.007
20	0.008
Cr	0.3 ppm
성경품적 전장 가격한 E <b>X 4</b> ETT	0.008
	0.0008
ara Para di <b>ta</b> la d	2.045
	0.0003
L.D. 1	O.1 ppm
	0.37 000
in the second	Are hhu
% E.F	13.7 %
and a shirt for the test	

### TABLA 20 LIMITE DE DETECCION

Concentración	Absorbancia	I.C.
Patrón (ppm)	Promedio	(±)
0.03 0.1 0.3 0.5 0.7	0.006 0.007 0.009 0.012 0.014	0.0004 0.0005 0.0006 0.0011

TABLA 21 CURVA DE CALIBRACION

C.C.: 0.9995

ms 0.015

% E. R.M.:1.57%







En la tabla 22 se presentan los resultados de la determinación de cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo en parénquima pulmonar humano de autopsias de 1956 de habitantes de la ciudad de México determinadas por AAS.

£

TABLA 22 METALES EN PARENQUIMA PULMONAR HUMANO 1956 µg/g. tejido xeco					
	CADMIO	COBALTO	COBRE	NIQUEL	PLOMO
POBL.TOTAL N=70	1.2±0.4	3.23±1 .	9.82±3	2.79±1	11.91:5
HOMBRES N=24	1. 14±0,3	2.27±0.02	10.22±3	2.78±0.9	10.11±4
MUJERES N=46	1.23±0.5	3.68±1	9.47±3	2.79±1	13.12±5

En la gráfica 16 me presentan las concentraciones comparativas de cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo para los casos de 1956 clamificados comos población total, hombres y mujeres.



Con el propósito de comparar los resultados de esta tesis con los de la literatura, en la tabla 23 se presentan los valores reportados por Teraoka (Japón 1977), quién determinó metales en pulmón humano de casos de autopsias de japoneses que murieron por accidente.

TABLA 23 METALES EN TEJIDO PULMONAR JAPON-D.F. 1956					
Elemento	Cđ	Co	Cu	NL	РЬ
Japón	1.0*	<0.2	9.5	0.73	1.3
D.F1958	1.2±0.04	3.23±1	9.82±3	2. 70±1	11.9±5

Como se puede observar los valores son semejantes para cadmio y cobre pero diferentes para el cobalto, niquel y plomo.

# µg/g tejido seco

En la tabla 24 se presentan las concentraciones de cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo en parénquima pulmonar humano de autopsias de 1956 y 1988<sup>8</sup> de habitantes de la ciudad de México con el fin de conocer de manera indirecta el aumento de la contaminación del aire por estos metales en esta ciudad en las últimas tres décadas.

	TABLA 24 METALES EN PARENQUIMA PULMONAR HUMANO							
	1956¥1988 µg∕g tejido seco							
		101		CADMIO	COBALTO	COBRE	NIQUEL	PLOMO
1	9 9	5	6	1.2±0,4	3.23±1	9.82±3	2.79±1	11.91±5
1	9	8	8	20±3	34±6	45±18	56±12	135±22
HOI	186	₹Ę S	3				ļ	
1	9	5	6	1.14±0.3	2.27±0.02	10.22±3	2.78±0.9	10.11±4
1	9	8	8	23±6	38±1	32±2	51±2	126±3
M	<u>11</u>	R	s					
1	9 9	5 8	6 8	1.23±0.5	3.68±1 36±9	9.47±3 57±6	2.79±1 63±2	13.12∓5 140±4
	-	-			··· ·			

Se puede observar que la concentración del cadmio aumentó de 1.2 a 20 ppm el cobalto de 3 a 34 ppm el cobre de 10 a 45 ppm el niquel de 3 a 56 ppm y el plomo de 12 a 135 ppm.

En la gráfica 17 se presentan las concentraciones comparativas de cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo de los casos de 1956 y 1988, que reflejan claramente el aumento de la concentración de los metales en tejido pulmonar humano.

8 Los resultados de los casos de 1988 fueron tomados de la referencia 6



### CONCLUSIONES

Así, se concluye que la contaminación del aire por metales en la ciudad de México se ha incrementado en las últimas tres décadas de la manera que se indica en la tabla 25, 16 veces para el cadmio, 10 para el cobalto, 4.5 para el cobre, 20 para el niquel y 12 para el plomo.

### TABLA 25 INCREMENTO DE LA CONTAMINACION AMBIENTAL

POR METALES EN LA CD. DE MEXICO EN LAS ULTIMAS 3 DECADAS

METAL	cadmio	cobalto	cobre	niquel	plomo	
FACTOR DE	10 veces	10 vecem	4.5 veces	20 veces	11.5 veces	

-El aumento de la contaminación del aire en las últimas tres décadas se debe a que en el pasado, la industria, la agricultura y los contaminadores individuales encontráron que era más cómodo y económico descargar a la atmósfera los desechos gaseosos que controlarlos. En nuestros días, la contaminación del aire \*\* considera un problema público, que no solamente concierne a 105 responsables de la contaminación sino también a quienes pudieran sufrir las consecuencias, por lo tanto, todos y cada uno de nosotros debe contribuir de acuerdo a sus posibilidades, ai desarrollo y práctica de métodos eficaces que reduzcan 1a contaminación del aire en esta ciudad. Estos métodos no deben aumentarla en otros sectores del ambiente, ya que por ejemplo, los convertidores catalíticos que son utilizados en los automóviles para disminuir la contaminación por plomo, contaminan con niquel; otro ejemplo lo representan las industrias que disuelven sus gases contaminantes en agua y luego los eliminan como aguas negras, sólo por mencionar algunos casos.

-Respecto a las técnicas de análisis utilizadas en esta tesis, 6P concluye que para elegir entre ICP-AES y AAS para un análisis partícular, se deben considerar varios puntos. El más importante es el número de analitos por muestra, ya que si se va a analizar de 1 a 5 elementos se debe preferir la AAS, porque el costo del espectrofotómetro es de 5 a 7 veces menor que uno de ICP-AES. Si son más de 5 se debe elegir la ICP-AES, porque aunque el costo del equipo sea mayor, el costo por análisis de muestra decrece. Esto se debe a que la ICP-AES es una técnica multielemental que permite determinar varios elementos en una misma muestra en forma secuencial o simultánea, lo cual disminuye el tiempo del análisis. Otro punto importante es el tipo de analito, si es refractario se debe analizar por ICP-AES, porque los límites de detección para estos elementos son mejores en ICP-AES que en AAS.

-Entre las ventajas que presenta tanto ICP-AES como AAS, está que son técnicas particularmente cuantitativas. Además permiten detectar concentraciones de ppm a ppb y se pueden analizar cerca de 70 elementos en diferentes tipos de muestras, desde minerales hasta tejidos biológicos.

-En lo referente al anàlisis de trazas de metales, se concluye que se deben tener cuidados especiales en el muestreo, manipulación y tratamiento de la muestra, operación instrumental e interpretación y cálculo de resultados.

En el muestreo se debe evitar la contaminación de muestras por herramientas de trabajo, por contaminantes en el aire, tales como polvo, humo de cigarro, vapores, etc., por recipientes de almacenamiento, etc.

En la digestión de muestras, se deben usar crisoles de cuarzo y reactivos grado suprapuro, ya que el material de vídrio y el uso de reactivos con impurezas pueden ser una fuente de contaminación.

En la determinación de trazas de metales, se deben determinar los limites de detección, limites de cuantificación y confiabilidad para cada elemento en el equipo usado, con el fin de obtener resultados confiables, ya que si se trabaja a señales muy bajas podría confundirse el ruido del equipo con la señal del analito.

-Finalmente se concluye que lo más relevante de esta tesis, desde el punto de vista analítico, fue validar la metodología de anàlisis de los casos de 1988 utilizada en la referencia 6. Para esto, se compararon los resultados del anàlisis de los casos de 1956 obtenidos por AAS e ICP-AES y se verificó que fueron semejantes, con una diferencia del 15%.

### RESUMEN

El objetivo principal de esta tesis fue evaluar la variación de la contaminación ambiental por cadmio, cobalto, cobre, niquel y plomo en la Cd. de México en las últimas tres décadas a través del cambio de las concentraciones de estos metales en parénquima pulmonar humano de autopsias de 1956 y 1988 de habitantes de esta ciudad.

En el trabajo experimental de esta tesis se determinó Cd, Co, Cu, Ni y Pb en parénquima pulmonar humano de 70 autopsias de 1956 de habitantes de esta ciudad, obteniéndose los siguientes valores: 1.2 ppm para el Cd, 3.2 ppm para el Co, 9.8 ppm para el Cu ppm, 2.8 ppm para el Ni y 12 ppm para el Pb.

En la tesis realizada por Araceli Tovar en la Facultad de Ouimica en 1990, se determinaron los mismos metales en el mismo tejido pulmonar de autopsias de 1988 de habitantes de la Cd. de México, reportando los siguientes valores: 20 ppm para el cadmio, 34 ppm para el cobalto, 45 ppm para el cobre, 56 ppm para el niguel y 135 ppm para el plomo.

Los resultados anteriores, junto con los de esta tesis, sirvieron para evaluar el aumento de la contaminación del aire por metales en esta ciudad en las últimas tres décadas, encontrándose que el cadmio aumentó 16 veces, el cobalto 10, el cobre 4.5, el niquel 20 y el plomo 11.5 veces.

Se determinó el limite de detección, el limite de cuantificación, la confiabilidad y el intervalo lineal para cada elemento en el espectrifotómetro de AAS, obteniéndose los siguientes resultados:

	L.D.	L.C. ppm	I.L.	Confiabilidad (% E.R)
Cadmio	0.01	0.05	0.02-1.2	6.6
Cobalto Cobre	0.05	0.18	0.07-1.7	2.0 1.3
Niquel Plomo	0.02 0.1	0.05 0.32	0.01-2.5 0.1-2.5	5.2 3.7

فالأناء المهرجيناتها ينبيه

### **BIBLIOGRAFIA**

1) Tsalev Dimitir L., Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice Vol.I y II. CRC Boca de Ratón Florida, Second Edition, 1989

2) Liebsher, K. y Smith H. Essential and Nonessential Trace Elements. Arch. Env. Health. 17:881-890:1968

3) Schroeder, A. H., Brattleboro V. y Tipton I. H., Knoxville. The Human Body Burden of Lead. Arch. Env. Health 17:965-968:1968

4) Teraoka, M.H. Distribution of 24 elements in the internal organs of normal males and metallic workers in Japan. Arch. Env. Health. 36: 135-65;1979

5) Paakkoo, P, Kokkonen P.: Cadmium and Chromium as Markers of Smoking in Human Lung Tissue Env. Research 49, 197-207;1987

6)Tovar Tovar Araceli. Estudio comparativo de trazas de Cd, Co, Cu, Co, Ni y Pb por Espectroscopia de Absorción Atómica. Determinación en Parénquima pulmonar de fumadores y no fumadores TESIS. 1991. Fac. de Química UNAM

7) Frieden J. P. Biochemistry of the Essential Ultratrace Elements. Sec. Edition, Wiley and Sons. 1979.

8) Ramirez Muñoz J. Absorption Atomic Spectroscopy and analysis by Atomic Absorption flame photometry. Amsterdam. Elsevier Publishing Company.

9) Bennett, P. A., Rothery E. Introducing Atomic Absorption Analysis. Varian Publication, First Edition 1983

 Welz, B. Atomic Absortion Spectroscopy Second Edition, Verlag Chemie, 1989.

11) Price, W. J. Spectrochemical Analysis by Atomic Absortion Second Edition, Jonh Wiley and Sons., 1983

12) Willard H. H.; Lynne L. Merrit, Instrumental Methods of Analysis. Seven Edition, Wadsworth Publishing Company, 1988.

13) Barnes, R. M. (Ed.) Applicationa of ICP to Emission Spectroscopy. Franklin Inst. Press. Philadelphia, PA, 1978

14) Barnes, R. M. (Ed.) Develoments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis. ED. Heyden Philadelphia, 1981.

 Barnes R.M. (Ed.) Emission Spectroscopy. Dowden, Hutchinson and Ross Inc. 1976

16) Boumans, P. W. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, John Wiley and Sons., 1987.

17) Kanh, L. H.;Smith S. B.; Scheleider R.C. Backgraund and Developments in Plasma Emission Spectroscopy, American LAboratory, August, 1979.

18) Manual Perkin- Elmer, Model 2380, Atomic Absorption Spectrophotometer. July, 1987.

19) Manual ARL Modelo 35000, Atomic Emission-ICP Spectrophotometer. August, 1988

20) Liteanu C., Rica I. Statistical Theory and Methodology of Trace Analysis. John Wiley and sons, New York: First Edition, 1980