

CUANTIFICACIÓN DE METALES EN SUELOS APLICANDO UNA METODOLOGÍA USADA CON FINES FORENSES

Héctor Javier Soto López*, María Inés Ballesteros González**,
Carlos Martín Molina Gallego***

Recibido: 30/09/02 Aceptado: 4/12/02

Palabras clave: Metales, ICP-AES, análisis forense de suelos, química forense.

Key words: Metals, ICP-AES, forensic analysis of soils, forensic chemistry.

RESUMEN

Se adaptó una técnica analítica de suelos para su caracterización parcial con fines forenses, la que incluyó la determinación del contenido total de elementos metálicos (Cr, Pb, Sr, Al, Fe, Ca) por espectrofotometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES).

Los análisis se realizaron a 30 suelos de diferentes unidades estratigráficas, las que se recolectaron a una profundidad de 3 cm en la región norte de Ciudad Bolívar en Bogotá D.C. Las muestras fueron tamizadas y secadas a 105 °C hasta peso constante.

La determinación de pérdidas por ignición se realizó con 100 mg de suelo, a 800 °C y durante una hora. El contenido total de elementos metálicos se determinó sobre el residuo de pérdidas por ignición, realizando fusión alcalina con LiBO₂ en

crisoles de platino y lectura posterior en el ICP-AES. Esta cuantificación resultó apropiada para los elementos estroncio, aluminio, hierro y calcio, ya que éstos estuvieron dentro de los criterios definidos para precisión y exactitud, y su validación estuvo acompañada de un material de referencia. Se determinaron los límites de cuantificación (LC) y detección (LD) en mg/kg suelo para Cr (LD = 10,38; LC = 34,58); Pb (LD = 51,07; LC = 170,24); Sr (LD = 0,93; LC = 3,09); Al (LD = 23,99; LC = 79,95); Ca (LD = 39,61; LC = 132,02) y Fe (LD = 46,08; LC = 153,60).

La mayoría de los suelos de la zona presentó valores de concentración para estroncio, aluminio, calcio, hierro y cromo, excepto 12 muestras que tuvieron valores inferiores a su límite de cuantificación. El plomo no se logró cuantificar ya que la zona presentó valores inferiores al límite de cuantificación.

ABSTRACT

A soil's analytical technique was adapted for its forensic partial characterization.

* Químico. Laboratorio de Geoquímica, Ingeominas, Bogotá, javiersotolopez@yahoo.com

** Química. M. Sc. Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Bogotá.

*** Geólogo. Laboratorio de Química, Instituto Nacional de Medicina Legal y Ciencias Forenses, Bogotá, marmolgal@yahoo.com

This technique included the determination of the total content of metallic elements (Cr, Pb, Sr, Al, Fe, Ca) by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

The analyses were conducted in 30 samples of soils collected in Ciudad Bolívar's north part in Bogota D.C. from different stratigraphycs unities which were gathered at a 3 cm depth. The samples were sifted and dried to 105 °C until constant weight.

The determination of losses by ignition was carried out with 100 soil mg, to 800 °C and for one hour. The total content of metallic elements was determined from the residue of losses by ignition, carrying out alkaline melt with LiBO₂ on platinum crucibles and later reading in the ICP-AES. This quantification was appropriate for the elements: strontium, aluminum, iron and calcium, since these elements were inside the defined approaches of precision and accuracy established and their validation was accompanied by a reference material. The quantification (CL) and detection limits (DL) were determined in mg/Kg soil for: Cr (DL = 10,38; CL = 34,58); Pb (DL = 51,07; CL = 170,24); Sr (DL = 0,93; CL = 3,09); Al (DL = 23,99; CL = 79,95); Ca (DL = 39,61; CL = 132,02) and Fe (DL = 46,08; CL = 153,60).

Most of the samples soils in the area presented concentration values for strontium, aluminium, calcium, iron and chromium, except 12 samples having inferior values to their quantification limit. For the lead, its quantification wasn't possible since the area showed inferior results to the quantification limit.

INTRODUCCIÓN

A través de la historia los científicos han usado el suelo como material de prueba para aclarar y resolver diversos problemas relacionados con aquél; por tanto, se ha observado que los suelos generan gran información en la solución y orientación de problemas en la ciencia forense (1), por la observación de eventos naturales y determinación de propiedades fisicoquímicas de los mismos.

El estudio, realizado en una de las zonas donde se presentan los mayores índices de mortalidad, tuvo en cuenta los análisis estadísticos hechos en el Instituto Nacional de Medicina Legal y Ciencias Forenses a través del Centro de Referencia Nacional contra la Violencia de la Regional Bogotá (CRNV-RB). Ciudad Bolívar, ocupó el primero y segundo lugar en muertes violentas durante el período comprendido entre 1997 y 1999.

El Instituto de Medicina Legal y Ciencias Forenses ha mostrado gran interés en la implementación de nuevas técnicas y métodos forenses para el análisis de suelos, que permitan solucionar interrogantes a las autoridades competentes sobre la procedencia y similitud de dos o más muestras de suelo.

La determinación del contenido total de los elementos metálicos mayores, menores y trazas ha sido usada con bastante frecuencia en ciencias forenses (2). Existen diferentes métodos de tratamientos para descomposición de suelos en que se pueden tener ataques parciales (mezcla de ácidos como agua regia, extracción parcial) o totales (mezcla de ácidos como HF o multiácidos, fusión, descomposición

por microondas) (3). Entre las técnicas analíticas para la determinación de elementos metálicos se encuentra la gravimetría, colorimetría y la espectrografía (Rayos X, fluorescencia, absorción y emisión atómica). En esta última (emisión atómica) se encuentra el plasma inductivamente acoplado (ICP-AES). Se han encontrado resultados bastante aceptables para la determinación de elementos metálicos en distintos materiales geológicos, como sedimentos marinos, de río, de lagos, lodos marinos, partículas urbanas, cenizas de carbón, rocas y suelos, usando como fundente el LiBO₂ y como técnica analítica el ICP-AES (4-9).

En Colombia, por la carencia de laboratorios para el estudio de suelos con fines forenses, es indispensable que se implemente este tipo de análisis, de modo que se pueda establecer si dos o más muestras de suelo son o no similares, a partir de ciertas propiedades químicas (elementos metálicos, pH, materia orgánica), físicas (color, densidad, humedad) y geológicas (mineralógico, petrográfico). Se deben adoptar metodologías de análisis que puedan aplicarse a tamaño de muestras de suelo pequeñas ya que es la cantidad usual de la que se dispone en investigaciones judiciales (2).

Por tanto, con el presente trabajo se pretende apoyar a las autoridades competentes del país en sus investigaciones, puesto que en muchos casos se toma el suelo como único elemento de prueba en casos judiciales. Se plantearon los siguientes objetivos: Cuantificar en cada uno de los suelos de la zona escogida el porcentaje de pérdidas por ignición y establecer las condiciones apropiadas para un método de determinación del contenido

total de Cr, Pb, Sr, Al, Fe y Ca por ICP-AES.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se emplearon para los análisis 30 suelos de la parte norte de Ciudad Bolívar en Bogotá D.C., que ya habían sido caracterizados mineralógica y petrográficamente (1). Estos suelos corresponden a diferentes unidades estratigráficas, a saber: Chiquaque, Arenisca dura, Plaeners, Guaduas y Sabana coluvial.

Se tomaron las muestras a una profundidad de 0 a 3 cm con una pala pequeña de acero inoxidable con el fin de evitar la contaminación. Se recolectó cada muestra en un área circular de 5 m de radio para evitar variaciones locales o puntuales (1).

Las muestras secadas al ambiente y tamizadas a un tamaño de partícula menor de 1,00 mm se secaron en estufa a 105 °C hasta peso constante (10).

Se pesaron 100 mg de suelo seco en un crisol de platino y se colocaron en la mufla (Sybron thermolyne 47900 furnace) a una temperatura de 800 °C durante una hora. Se determinó el porcentaje de pérdidas por ignición por diferencia de pesos (2). Posteriormente se añadieron 0,50 g de LiBO₂ (Spectromelt A-20 de Merck), se mezclaron y se llevaron a la mufla a 1000 °C durante media hora. Se dejó enfriar y se introdujeron en un vaso de precipitados. Se añadieron aproximadamente 20 ml de agua caliente desionizada y 5 ml de HNO₃ concentrado R.A. Merck; se agitó magnéticamente durante una hora hasta disolver el botón de fusión. Se completó a un volumen de 50 ml con agua desionizada en balón aforado y se preparó igualmente un

blanco de reactivos (4-6). Directamente se realizaron las lecturas por triplicado de la mayoría de los metales (excepto para Al y Fe donde fue necesario realizar una dilución de 1 a 25 con blanco de reactivos) en el ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000, previamente calibrado.

Para el lavado del crisol, se utilizó en su orden: KHSO_4 , agua destilada, HNO_3 5%, agua destilada y desionizada (11).

Las líneas de emisión utilizadas y las condiciones del equipo (tabla 1) pertenecen a los parámetros Default del equipo ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000, que corresponden a la longitud de onda más sensible para cada elemento (12).

Para el análisis de la precisión y exactitud del método, se trabajó con un suelo como material de referencia con valores

de concentración recomendados para varios elementos (GBW07401. Referencia GSS-1, procedente de la China conseguida a través del Ingeominas) (13). Se realizaron 8 tratamientos por fusión al material de referencia GSS-1, en el que se determinó la concentración para cada metal; sin embargo, para algunos elementos se reportan 6 o 7 determinaciones debido al descarte de valores anómalos al aplicar la prueba Q de Dixon (14).

A las muestras se les realizó un análisis de varianza a un nivel de confianza de 95% ($P = 0,05$) y se aplicó la prueba de Scheffé mediante el programa estadístico STATA, prueba que permite definir diferencias específicas entre las formaciones comparando el promedio de las muestras que pertenezcan a cada formación. Al material de referencia se le aplicó la prueba

Tabla 1. Condiciones ICP-AES (Perkin Elmer Optima 3000)

Descripción	Condición
Condiciones del plasma	
RF frequency	1300 W
RF power	15 l/min Ar
Plasma gas	0,5 l/min Ar
Auxiliary gas	0,80 l/min Ar
Nebulizer gas	
Altura de observación	15 mm sobre el "load coil"
Longitudes de onda	
Cromo (Cr)	205,552 nm
Estroncio (Sr)	407,771 nm
Plomo (Pb)	220,353 nm
Aluminio (Al)	308,215 nm
Calcio (Ca)	317,933 nm
Hierro (Fe)	238,204 nm

Tabla 2. Concentración de los elementos en las curvas de calibración

	Elemento					
	Cr	Pb	Sr	Al	Ca	Fe
Estándar 1	0,10	0,80	10,00	2,00	10,00	0,30
Estándar 2	0,25	2,00	20,00	4,00	20,00	0,60
Estándar 3	0,50	4,00	50,00	10,00	50,00	1,50

La concentración de los elementos en las curvas de calibración se encuentra en mg/L.

K-S (Kolmogorov-Smirnov) para la evaluación de la normalidad de los datos mediante el programa estadístico SPSS, debido a que es indispensable saber si los datos proceden de una población normal ya que de esta hipótesis parten varias pruebas estadísticas. Se determinaron los límites de detección (3 veces la desviación estándar del blanco de curva) y de cuantificación (10 veces la desviación estándar del blanco de reactivos). Para efectos de comparación, el blanco de reactivos es el mismo blanco de curva de calibración con el fin de tener las mismas condiciones de matriz tanto en los patrones de calibración como en las muestras. La sensibilidad se interpretó como la pendiente de la curva de calibración; la precisión mediante la desviación estándar relativa (RSD), teniendo en cuenta los siguientes criterios establecidos: elementos mayores < 3%, elementos menores y trazas < 10%, otros elementos trazas y ultratrazas < 30%. Finalmente la exactitud se estimó mediante el porcentaje de error teniendo en cuenta los siguientes criterios: elementos mayores 5% de error, elementos menores y trazas 10% de error (14-17). También se estimó la homogeneidad de la zona en estudio mediante el coeficiente de variación teniendo en cuenta: homogéneo < 10%, medianamente homogéneo entre

10-20%, heterogéneo 20%. Las curvas de calibración (tabla 2) se prepararon a partir de soluciones estándar de MERK (ICP-Mehrelement-Standardlösung).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la zona de estudio, se estimó un intervalo bastante amplio de porcentaje de pérdidas por ignición, entre 4,31% y 31,72% (tabla 3), obteniendo un coeficiente de variación de 62,24%; es decir, que los datos son muy heterogéneos, lo que está directamente relacionado con el rango amplio en que se encuentran los valores de pérdidas por ignición.

Mediante el análisis de varianza realizado con el programa estadístico STATA, se halló una probabilidad de 0,1490, lo cual indica que no se presentan diferencias significativas entre las formaciones geológicas.

Para dar un soporte estadístico, se estableció el porcentaje de pérdidas por ignición al material de referencia (GSS-1) mediante 10 determinaciones. Los resultados de la prueba K-S de evaluación de normalidad (media de 10,38% y desviación estándar de 0,12) indicaron que los datos

Tabla 3. Pérdidas por ignición

Muestra	% P.I.	DE	Muestra	% P.I.	DE	Muestra	% P.I.	DE
63	20,31	0,68	119	7,26	0,35	165	7,22	0,85
73	13,03	0,53	121	6,26	0,20	175	7,74	1,24
74	6,38	0,32	130	6,76	0,64	177	6,68	0,24
92	6,97	0,71	133	10,95	0,87	181	6,54	0,43
93	6,52	0,79	135	10,30	0,35	185	13,76	1,15
95	5,68	0,18	138	12,90	0,29	186	31,72	2,93
96	21,20	1,51	141	10,15	0,22	190	7,91	0,46
99	27,91	1,06	149	9,15	0,17	194	4,75	0,29
107	19,69	0,50	153	8,83	0,41	195	4,31	0,40
113	23,37	1,57	155	7,50	0,34	200	10,64	0,56

P.I.: Pérdidas por ignición.

DE: Desviación estándar.

Cada valor es el promedio de tres determinaciones.

proceden de una distribución normal. La estimación de la precisión reporta un bajo coeficiente de variación de 1,18%, que se traduce según criterios estadísticos en una buena precisión, lo que indica homogeneidad de los datos. No se pudo determinar la exactitud debido a que el material de referencia no reporta un valor recomendado para pérdidas por ignición.

Todas las muestras determinadas se encontraron dentro del intervalo de linearidad de las curvas de calibración.

Cromo (Cr). Se estimó en la zona un intervalo bastante amplio entre 34,74 y 131,62 mg/kg (tabla 4). El coeficiente de variación fue 45,07%, relacionado con la heterogeneidad de los datos según criterios estadísticos; además, 18 muestras se encontraron por encima del límite de cuantificación. El análisis de varianza dio una probabilidad de 0,1115, lo cual indica

que no se presentaron diferencias significativas entre las formaciones geológicas.

Plomo (Pb). Se encontró que todos los valores estaban por debajo del límite de cuantificación (170,24 mg/kg); por tanto, para las condiciones en que se trabajó, cualquier muestra de suelo debe reportar un valor superior a este límite. Sin embargo estadísticamente, para el suelo de referencia GSS-1, la determinación de plomo resultó precisa y exacta (tabla 5).

Estroncio (Sr). Se encontró un intervalo entre 42,13 y 370,30 mg/kg suelo (tabla 4). El coeficiente de variación fue 57,49%, es decir, los datos son heterogéneos. Con el análisis de varianza la probabilidad fue 0,0081, que indica diferencias significativas entre las formaciones geológicas. La prueba de Scheffé permitió definir diferencias específicas entre las formaciones Kgd y Tgm, también entre Kgd

Tabla 4. Contenido total de metales en los suelos

Suelo Nº	Formación geológica	Elemento											
		Cr		Pb		Sr		Al		Ca		Fe	
		mg/Kg	DE	mg/Kg	mg/Kg	DE	%	DE	%	DE	%	DE	%
LC		34,58		170,24		3,09		0,008		0,015		0,013	
63	Kgl	72,23	2,98	< LC	132,70	2,58	4,72	0,03	0,27	0,01	1,33	0,01	
73	Tgs	55,12	1,48	< LC	101,96	6,31	7,00	0,55	0,35	0,02	4,18	0,48	
74	Tgs	< LC		< LC	69,20	5,32	3,18	0,10	0,39	0,03	1,14	0,12	
92	Kgt	< LC		< LC	206,00	10,92	4,20	0,07	0,91	0,04	1,71	0,08	
93	Qc	< LC		< LC	68,47	5,98	2,92	0,07	0,21	0,02	1,39	0,08	
95	Tg	79,29	5,92	< LC	96,57	3,78	5,14	0,12	0,21	0,01	1,76	0,09	
96	Kgt	35,12	2,64	< LC	77,99	5,58	4,42	0,16	0,42	0,01	1,57	0,06	
99	kvc	38,81	6,48	< LC	96,44	1,76	5,08	0,13	0,67	0,04	1,71	0,03	
107	Kgp	< LC		< LC	78,65	2,33	5,71	0,12	0,47	0,01	2,04	0,06	
113	Kgd	51,70	4,24	< LC	158,59	14,44	3,98	2,08	0,84	0,07	1,88	1,19	
119	Qc	48,23	3,18	< LC	63,73	0,79	4,52	1,00	0,21	0,00	1,50	0,10	
121	Tg	65,08	3,04	< LC	70,54	0,95	5,35	0,42	0,14	0,01	2,49	0,80	
130	Kgd	< LC		< LC	207,34	9,12	5,50	0,09	1,02	0,03	1,83	0,05	
133	kvc	95,89	9,79	< LC	93,63	5,75	6,10	1,32	0,14	0,02	3,48	1,07	
135	kvc	131,62	5,99	< LC	123,27	16,04	8,65	0,40	0,12	0,02	4,46	0,75	
138	kvc	40,46	3,67	< LC	227,69	0,57	4,93	0,04	0,63	0,01	1,93	0,06	
141	Kgd	58,23	5,10	< LC	165,02	18,69	7,19	0,78	0,70	0,08	2,90	0,31	
149	Kgp	34,74	6,40	< LC	147,96	5,42	4,22	1,95	0,60	0,03	1,73	0,98	
153	Kgd	45,28	6,05	< LC	260,03	4,54	4,07	0,79	1,06	0,01	1,40	0,19	
155	Kgd	< LC		< LC	370,30	1,76	5,02	0,02	1,23	0,01	1,73	0,08	
165	Kgd	< LC		< LC	260,94	2,58	4,00	0,04	0,84	0,01	1,75	0,02	
175	Tgm	< LC		< LC	204,77	12,11	3,73	0,21	0,80	0,05	1,69	0,13	
177	Tgm	35,87	2,81	< LC	109,29	8,96	4,62	0,15	0,61	0,04	2,21	0,02	
181	Qc	< LC		< LC	104,45	4,06	2,42	0,13	0,43	0,02	1,00	0,03	
185	Kgt	< LC		< LC	61,48	1,89	2,56	0,75	0,15	0,00	0,78	0,29	
186	Kgl	50,31	7,33	< LC	82,58	3,51	2,77	0,47	0,19	0,01	0,86	0,19	
190	Kgl	< LC		< LC	42,13	0,40	1,79	0,01	0,06	0,00	0,57	0,03	
194	Tgm	35,50	3,24	< LC	98,37	2,71	2,98	0,13	0,35	0,01	1,01	0,03	
195	Tgm	< LC		< LC	88,59	9,81	2,64	0,13	0,33	0,04	0,85	0,03	
200	Kgd	39,78	6,62	< LC	85,71	1,38	2,71	0,10	0,43	0,01	0,96	0,03	

LC: Límite de cuantificación
mg/Kg: Concentración en miligramos por kilogramo de suelo
Qc: Sabana coluvial
Tgs: Guaduas miembro superior
Tgi: Guaduas miembro inferior
Kgl: Arenisca de labor
Kgd: Arenisca dura

DE: Desviación estándar
%: Concentración en gramos por 100 g de suelo
Tg: Guaduas sin diferenciar
Tgm: Guaduas miembro medio
Kgt: Arenisca tierna
Kgp: Plaeners
kvc: Chiquaque

y Kgl, Kgd y Kgt, Kgd) y Qc, Kgd y Tg, Kgd y Tgs con un coeficiente Scheffé de 0,009; 0,012; 0,005; 0,013; 0,013 y 0,012, respectivamente. Casualmente, la formación geológica Kgd presentó diferencias con la mayoría de las formaciones a excepción de kvc y Kgp, lo que muestra que dicha formación Kgd presenta mayor heterogeneidad con respecto a las demás formaciones, es decir, que se puede diferenciar de las demás.

Aluminio (Al). Se estimó en la zona un intervalo amplio entre 1,79% y 8,65% (tabla 4). El coeficiente de variación fue 35,43% (datos heterogéneos). Según el análisis de varianza se obtuvo una probabilidad de 0,0987, la cual indica que no se presentan diferencias significativas entre las formaciones geológicas. Se calculó el coeficiente de correlación lineal entre el contenido de aluminio y cromo con un valor de 0,687***, altamente significativo. Además, esta correlación se pudo ratificar con el tipo de minerales encontrados en el sector de estudio: magnetita, ilmenita (1).

Calcio (Ca). Se determinó en la zona un intervalo entre 0,06% y 1,23% (tabla 4) con un coeficiente de variación de 64,55% (datos heterogéneos). Mediante el análisis de varianza se obtuvo una probabilidad de 0,0065, la cual indica que se presentan diferencias significativas entre las formaciones geológicas. La prueba permitió definir diferencias específicas entre las formaciones Kgd y kvc, Kgd y Tgm, Kgd y Kgl, Kgd y Kgt, Kgd y Qc, Kgd y Tg, Kgd y Tgs con un coeficiente Scheffé de 0,048; 0,035; 0,007; 0,038; 0,006, 0,007 y 0,005, respectivamente. La formación

Kgd fue la que presentó diferencias con la mayoría de las formaciones a excepción de la formación Kgp, lo que indica que dicha formación presenta mayor heterogeneidad en su contenido de calcio respecto a las demás formaciones, es decir, que se puede diferenciar de las demás. Esta situación fue similar a la del estroncio.

El coeficiente de correlación lineal entre los contenidos de calcio y estroncio fue 0,864**, relacionado con el tipo de minerales, como apatito, feldespatos potásicos y cálcicos, plagioclasas, hallados en los suelos de la zona de estudio (1).

Hierro (Fe): Se estimó un intervalo entre 0,57% y 4,46% de hierro (tabla 4) con un coeficiente de variación de 51,74% (heterogeneidad). Se obtuvo una probabilidad de 0,1854 con el análisis de varianza, es decir, no se presentaron diferencias significativas entre las formaciones geológicas; por tanto, este elemento presentó homogeneidad entre las formaciones.

El coeficiente de correlación lineal entre el contenido de hierro y cromo presentó un valor de 0,697**, altamente significativo. Esta correlación está asociada al tipo de minerales hallados en la zona, como magnetita e ilmenita (1). También se encontró una correlación altamente significativa entre el hierro y el aluminio con un valor de 0,913**, lo que se relaciona con los minerales encontrados en la zona, como hornblenda, biotita y moscovita (1).

Linealidad. De acuerdo con las curvas de calibración obtenidas para cada elemento (tabla 5), se demostró un comportamiento lineal con coeficientes de correlación

* La marca ** indica una correlación con una significancia de 0,01 (2 colas)

cercanos a la unidad; por consiguiente, los resultados mostraron confiabilidad. Al material de referencia y a las muestras se les realizaron las respectivas diluciones para que estuvieran dentro del rango de variación de la respectiva curva de calibración y permitieran hacer una buena interpolación de los resultados. No obstante, para el hierro se obtuvieron algunos datos cercanos al límite superior de la curva de calibración. En estudios posteriores se recomienda trabajar con una curva ampliada hasta 10,0 mg/L. Para el plomo se recomienda una curva de calibración más estrecha, hasta 2,0 mg/L y para el estroncio hasta 5,0 mg/L, debido a que la curva con que se trabajó resultó amplia y las muestras se encontraron cerca de las concentraciones más bajas de las soluciones patrón de la curva.

Límite de detección. Los valores de límite de detección aparecen en la tabla 5. En términos generales estos valores son bajos; además, este límite de detección tiene en cuenta la sensibilidad (pendiente de la curva) más ligada a un procedimiento de calibración.

También se observó que del valor promedio de concentración leído los 6 elementos elegidos (Cr, Pb, Sr, Al, Ca, Fe) del material de referencia GSS-1 fue bastante superior al respectivo límite de detección; por tanto, se tienen valores confiables. Para las muestras de suelo las concentraciones obtenidas fueron igualmente mayores que el respectivo límite de detección.

Límite de cuantificación. Se observó que la concentración en el material de referencia GSS-1 de los 6 elementos seleccionados (tabla 5), estuvo por encima del

valor del límite de cuantificación. Al comparar los resultados de las muestras, no hubo problemas para los elementos Sr, Al, Ca y Fe, ya que dicho límite fue superado ampliamente por los resultados de sus respectivas concentraciones. Para el Cr se encontraron 12 muestras que estaban por debajo de este límite; para el Pb, la concentración de todas las muestras fue inferior a dicho límite. Por tanto, la zona estudiada no fue caracterizada en su contenido de plomo.

Los valores recomendados, usados para determinar precisión y exactitud, y los correspondientes valores experimentales de los elementos metálicos en el material de referencia GSS-1, se encuentran en la tabla 5.

Precisión. Se observó que con el material de referencia GSS-1 se sobrepasaron los límites de precisión establecidos para los elementos mayores (3%), a excepción del Ca con un valor de 2,83% (tabla 5). Los demás elementos se determinaron con precisión aceptable. Sin embargo, se obtuvieron bajos porcentajes de RSD para los elementos considerados menores y trazas en el material de referencia (GSS-1), cumpliendo con los requerimientos exigidos. En el caso de los elementos mayores (Al y Fe), los valores de RSD se encontraron entre 4,87 y 5,21, respectivamente, que según los criterios ya establecidos deberían estar por debajo del 3%. A pesar de esto, su diferencia no es muy alta; por tanto, se tendría una precisión aceptable.

Se debe tener en cuenta que la concentración de los elementos puede variar entre muestra y muestra. Un elemento considerado mayor puede encontrarse, en cuanto a concentración, como un elemento menor e

Tabla 5. Resultados de la curva de calibración; precisión, exactitud y sensibilidad con el material de referencia GSS-1

Elemento	Cr	Pb	Sr	Al	Ca	Fe
Concentración recomendada	62 mg/Kg	98 mg/Kg	155 mg/Kg	7,5 %	1,22 %	3,63 %
Concentración calculada	55,84 mg/Kg	106,46 mg/Kg	153,39 mg/Kg	7,16%	1,10 %	3,65 %
n	6	7	8	6	6	6
DE	3,39	16,37	4,45	0,35	0,03	0,19
% error relativo	9,9	8,6	1,0	4,5	9,8	0,6
RSD	6,1	15,4	2,9	4,9	2,8	5,2
Datos curva de calibración	r	0,9998	0,9999	1,0000	0,9997	0,9999
	b	-0,5987	-21,372	6049,8	23,543	474,540
	m	399,9	111,6	528779,0	353,2	4128,2
DS(b)	2,8	3,8	327	5,6	109	9,0
LD (mg/Kg suelo)	10,38	51,07	0,93	23,99	39,61	46,08
LC (mg/Kg suelo)	34,58	170,24	3,09	79,95	132,02	153,60
Sensibilidad (mg/Kg/cps)	1,250	4,480	0,001	1,415	0,121	1,707
Prueba t (exp.)	4,45	1,37	1,03	2,39	9,48	0,26
Prueba t (crit.) 95%	2,45	2,36	2,31	2,48	2,49	2,50
Intervalo de confianza ±	3,39	14,60	3,63	0,35	0,03	0,19
Resultado prueba t	PDS	PNDS	PNDS	PNDS	PDS	PNDS

n: Número de réplicas

DE: Desviación estándar

RSD: Desviación estándar relativa

DS(b): Desviación estándar del blanco

LD: Límite de detección = $(500 * 3 * DS(b)) / m$ LC: Límite de cuantificación $(500 * 10 * DS(b)) / m$

cps: Cuentas por segundo

PNDS: Promedio no difiere significativamente del valor certificado

PDS: Promedio difiere significativamente del valor certificado

incluso en niveles de trazas donde cambia el criterio de precisión. No hay claridad sobre los límites que definen hasta dónde se considera mayor un elemento y cuando se debe considerar menor; sin embargo, en algunos casos se ha aceptado como elemento mayor una concentración superior al 1%, como elemento menor una concentración aproximada entre 1% y 0,1%, y una concentración inferior a 0,1% como traza (18). Estos criterios pueden variar dependiendo del discernimiento del analista, lo que hace difícil establecer en forma concreta un determinado valor de precisión como aceptable. Esto se puede ver, por ejemplo, en el elemento calcio, cuya concentración obtenida (1,10%) se encuentra cerca del límite considerado para definir un elemento como mayor o menor. En este caso, el calcio se catalogó como un elemento menor no por su precisión, sino por su exactitud. Por tanto, los criterios anteriormente expuestos (18) se tomaron en el desarrollo de documento.

Exactitud. Se observó que los valores calculados de porcentaje de error para Cr, Pb, Sr, Al, Ca, y Fe estuvieron por debajo de los límites permitidos de exactitud; por tanto, se consideraron aceptables (tabla 5).

Otro parámetro utilizado para definir exactitud fue la Prueba t. En este caso se observó que los promedios de concentración de los elementos Pb, Sr, Al y Fe no difieren significativamente de su respectivo valor recomendado. Sin embargo, para los elementos Cr y Ca, se determinaron diferencias significativas entre el valor calculado y el valor recomendado del material de referencia. Como se sabe, la exactitud es afectada por errores sistemáticos.

Como criterio de precisión se utilizó entonces la desviación estándar relativa y para la exactitud, el porcentaje de error, pues la prueba t es demasiado exigente y rígida a la hora de evaluar la concentración en un suelo. Como se ha dicho, los suelos son matrices complejas y de bastante variación.

Por tanto, los elementos Cr, Pb, Sr, Al, Ca, y Fe cumplieron los criterios de precisión y exactitud, puesto que estos dos parámetros se complementan entre sí y no deben ser utilizados por separado.

CONCLUSIONES

Para propósitos forenses se determinó el porcentaje de pérdidas por ignición en 100 mg de suelo, encontrándose un intervalo bastante amplio para todas las muestras de la zona estudiada, entre 4,31% y 31,72%, con resultados bastante precisos.

Se determinó el contenido total de elementos metálicos con fines forenses en el suelo para un peso de 100 mg, cuantificando previamente el porcentaje de pérdidas por ignición. Los límites de cuantificación encontrados fueron: Cr, 34,58 mg/kg suelo; Pb, 170,24 mg/kg suelo; Sr, 3,09 mg/kg suelo; Al, 0,008%; Fe, 0,015% y Ca, 0,013%. Los valores de concentración de estos seis elementos en el material de referencia fueron confiables puesto que se encontraron dentro de los criterios de precisión y exactitud tomados. Se encontró también una correlación lineal altamente significativa entre Sr y Ca, así como entre Cr y Fe y Al, y entre Fe y Al.

La precisión (P) y la exactitud (E) de los metales en el suelo de referencia GSS-1 fueron: Cr (P = 6,1%, E = 9,9%); Pb (P = 15,4%, E = 8,6%); Sr (P = 2,9%, E = 1,0%); Al (P = 4,9%, E = 4,5%); Fe (P = 5,2%, E = 0,6%) y Ca (P = 2,8%, E = 9,8%).

La mayoría de los suelos de la zona presentaron los siguientes valores de concentración: Cr entre 34,74 y 62,42 mg/kg suelo; Sr, entre 42,13 y 135,89 mg/kg suelo; Al, entre 3,75 y 5,71%; Ca, entre 0,06 y 0,73% y Fe, entre 0,57 y 2,24%; sin embargo, para Pb no se logró determinar su contenido y, en el caso del cromo, 12 muestras presentaron valores inferiores a su respectivo límite de cuantificación.

Entre las ventajas de la fusión alcalina con metaborato de litio (LiBO_2) para el análisis elemental se tienen: el proceso de fusión es rápido y no se requiere un equipo costoso; el método permitió medir algunos elementos mayores, menores y trazas; la cantidad de muestra requerida fue pequeña (100 mg) permitiendo el estudio de suelos donde el tamaño de muestra es limitado.

Para el Cr, Fe y Al no se hallaron diferencias significativas de cada metal entre las formaciones, pero si para el Ca, que presentó diferencias específicas entre la formación geológica Arenisca Dura y las formaciones Chipaque, Guaduas miembro medio, Arenisca de Labor, Arenisca Tierna, Sabana coluvial, Guaduas sin diferenciar y Guaduas miembro superior. Esta misma diferencia entre formaciones se obtuvo para el estroncio, excepto con Chipaque.

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento a la Universidad Nacional de Colombia, al Instituto Nacional de Medicina Legal y Ciencias Forenses y al Instituto de Investigación e Información Geocientífica, Minero-Ambiental y Nuclear (Ingeominas - Laboratorio de Geoquímica).

BIBLIOGRAFÍA

1. Peña, C. y Peña, H. (1998). Caracterización petrográfica y mineralógica de los suelos de un sector al SW de Ciudad Bolívar en Santa Fe de Bogotá, D.C. aplicada a la geología forense. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Geociencias. Bogotá, D.C.
2. Murray, R. C.; Tedrow J. C. F. (1992). *Forensic Geology*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, Inc.: New Jersey, USA.
3. Chao, T. T. and Sanzolone R. F. (1992). Decomposition techniques. *J. Geochem. Explor.* **44**, 65.
4. Feldman, C. (1983). Behavior of trace refractory minerals in the lithium metaborate fusion-acid dissolution procedure. *Analytical Chemistry*. **55** (14) 2451.
5. Cantillo A., Y.; Sinex S. A.; Helz, G. R. (1984). Elemental analysis of estuarine sediments by lithium metaborate fusion and direct current plasma emission spectrometry. *Analytical Chemistry*. **56** (1) 33.
6. Wei, R.; Haraguchi, H. (1999). Multielement determination of ma-

- jor-to-ultratrace elements in river and marine sediment reference materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Sci.* **15**, 729.
7. Lechner, P. J.; Roy W. R.; Leininger R. K. (1980). Major and trace element analysis of 12 reference soil by inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry. *Indiana Geological Survey*. **130** (5) 238.
 8. Zarcina, B. A.; McLaughlin, M. J.; Smart, M. K. (1996). The effect of acid digestion technique on the performance of nebulization systems used in inductively coupled plasma spectrometry. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*. **27** (5-8) 1331.
 9. Floyd, M. A.; Fassel, V. A.; D'Silva, A. P. (1980). Computer-controlled scanning monochromator for the determination of 50 elements in geochemical and environmental samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry*. **52** (13) 2168.
 10. Salinas, J. G. y Garcia, R. (1985). Métodos químicos para el análisis de suelos ácidos y plantas forrajeras. Centro Internacional de agricultura Tropical (CIAT): Cali, Colombia.
 11. Fordner, W. (1976). Traces analysis: Spectroscopic methods for elements. *Chemical Analysis*, USA, p. 76.
 12. Perkin, Elmer. (1994). Correcting for Spectral Interferences. En: *Optima 3000 software guide*. Perkin Elmer, USA, pp. 1-7, 69.
 13. Govindaraju, K. and Vandoeuvre, N. (1994). Geostandards Newsletter, Special Issue of Geostandards Newsletter: Francia, p. 33.
 14. Miller, J. C. and Miller, J. N. (1993). *Estadística para Química Analítica*. Ellis Horwood Limited: Delaware, USA.
 15. Steel, R. G. D. and Torrie, J. H. (1985). *Bioestadística: principios y procedimientos*, McGraw-Hill, E.U.
 16. Cedeño, C. J.; Córdoba, S. L.; Mata-moros, A. (2000). *Validación analítica*. Ingeominas: Bogotá D.C., Colombia.
 17. Darnley, A. G.; Björklund, A.; Bolviken, B.; Guvstavsson, N.; Koval, P. V.; Plant, J. A.; Steenfelt, A.; Tauchid, M.; Xuijing, X. (1995). A global geochemical database for environmental and resource management. UNESCO: Ottawa, pp. 54-64.
 18. Rollinson, H. R. (1993). *Using Geochemical Data: Evaluation, presentation, interpretation*. Longman Scientific & Technical: New York.