

INSTRUCTIVO DE PREPARACIÓN, DIGESTIÓN Y PRESERVACIÓN DE MUESTRAS (AGUAS, EFLUENTES, ALIMENTOS Y SUELOS) PARA ANÁLISIS DE METALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA

AM. Beccaglia¹, A. Linares¹

¹ Centro de Química Aplicada (Cequimap), Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Av. Haya de la Torre y Medina Allende s/n Ciudad Universitaria, e-mails: abeccaglia@fcq.unc.edu.ar, allinares@fcq.unc.edu.ar.

ÁREA TEMÁTICA. (Marque una opción) REQUISITOS TÉCNICOS

RESUMEN.

Este trabajo presenta el documento utilizado por nuestro laboratorio para la preparación de muestras a analizar por espectroscopía de Absorción Atómica por Llama. El instructivo descrito compila una serie de metodologías oficiales que detallan la forma de trabajo para acondicionar las muestras que llegan a nuestro laboratorio, para su posterior determinación de metales.

PALABRAS CLAVE. Digestión, Preservación, Matriz, Absorción Atómica

1.- Introducción

Para realizar la determinación de metales (Ca, Mg, Na, K, Zn, Cu, Ni, Fe, Cr, Co, Ag, Mn, Pb, etc) por Absorción Atómica de Llama, es necesario tener los analitos en solución, y libres de posibles interferentes, tales como materia orgánica, o particulado. Para lograr estas condiciones, y con el objeto de reducir la interferencia por materia orgánica y liberar los metales de la matriz manteniéndolos en solución, es necesario el tratamiento previo de las muestras, y se debe realizar el procedimiento de preparación, digestión y preservación. Estos tratamientos se realizan según el tipo de matriz. Generalmente las muestras provienen de diversos orígenes siendo las más frecuentes las muestras de aguas, efluentes, alimentos, suelos, etc; como todas las matrices varían, son diferentes en su composición intrínseca y en su respuesta al tratamiento previo de adecuación a la medición por llama.

El presente trabajo es parte del instructivo que utilizamos en nuestro laboratorio para la preparación de las muestras en el área de servicios de análisis de metales. Tiene como objeto definir las acciones y los responsables a los efectos de preparar y preservar las muestras para el análisis de los metales por Absorción Atómica, siendo el Coordinador del Área y los analistas quienes velan por la correcta aplicación de los métodos y los lineamientos técnicos que describe el mismo. Este instructivo, para aquellas muestras que lo requieran, también establece los diferentes métodos de digestión, su documentación y los registros relacionados. El laboratorio utiliza metodologías oficiales publicadas por organismos internacionales.

2. Siglas

- 2.1-IRAM: Instituto Argentino de Normalización.
- 2.2-ASTM: American Society for Testing and Materials.
- 2.3-ISO: International Standardization Organization.
- 2.4-EPA Environmental Protection Agency. U.S.A.
- 2.5-SAGPyA: Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentos de la Nación.
- 2.6-SMEWW: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- 2.7-AOAC: Association of Official Agricultural Chemists.

3. Alcance y campo de aplicación

- A) Digestión para muestras de aguas y efluentes con materia orgánica fácilmente oxidable según Métodos Estándar: SMEWW 3030F (HNO₃ y HCl).
- B) Digestión para muestras de aguas y efluentes con materia orgánica difícilmente oxidable según SMEWW 3030H (HNO₃ y HClO₄)
- C) Digestión para alimentos según Método de Perkin Elmer AY-6 (AOAC 968.08 modificado) con HNO₃ y HClO₄.
- D) Digestión para suelos y barros con agua regia.

Estos métodos son aptos para la determinación de todos los metales que medimos con más frecuencia en nuestro laboratorio (Ca, Mg, Na, K, Zn, Cu, Ni, Fe, Cr, Co, Ag, Mn, Pb, etc), con la excepción del Hg donde las muestras deben ser digeridas con horno a microondas en recipientes cerrados (SMEWW 3030K).

4. Desarrollo

4.1. PRINCIPIO: con el objeto de reducir la interferencia por materia orgánica, liberar los metales de la matriz, y mantenerlos en solución, se realiza la mineralización y preservación de las muestras. En general la preparación de muestras acuosas consiste en la acidificación hasta un pH menor a 2 con HNO₃ concentrado. En las muestras sólidas se procede directamente con la digestión húmeda, a excepción de las muestras de suelo que se les realiza un pretratamiento de cuarteo, triturado y tamizado según la norma IRAM-

SAGPyA 29578. La digestión de las muestras consiste en una mineralización húmeda. Para esto se utilizan ácidos concentrados y calentamiento, y su metodología depende del tipo de matriz de trabajo. Es así que para muestras de agua y efluentes con materia orgánica fácilmente oxidable se utiliza $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$ y para los que tienen materia orgánica difícil de oxidar se utiliza $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$. Para el caso de la digestión de suelos, barros, etc., no se realiza una digestión completa ya que es muy difícil de disolver las estructuras de silicato, en este caso se realiza una digestión pseudo-total que libera la mayoría de los elementos del medio ambiente.

4.2. EQUIPOS, INSUMOS Y REACTIVOS

- Agua ultrapura calidad Milli-Q
- Soluciones patrones comerciales de 1000 ppm de Ca, Mg, Na, K, Zn, Cu, Fe, Ni, Cr, Co, Ag, Mn y Pb con certificados trazables a NIST.
- Modificadores de matriz calidad ultra pura: $\text{La}_2\text{O}_3(\text{s})$ y $\text{CsCl}(\text{s})$
- Ácidos calidad ultra pura: HNO_3 , HCl , HClO_4 .
- Equipo de Absorción Atómica con Llama: Perkin Elmer 3110
- Lámparas de cátodo hueco de Ca, Mg, Na, K, Zn, Cu, Fe, Ni, Cr, Co, Ag, Mn y Pb

4.3. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE ENSAYO

Las muestras se registran en el formulario "R-PO AG.01-28 Planilla de ingreso y egreso de muestras del área agua y efluentes" y luego se separa una porción según lo indicado en las tablas N°1 y N°2, en envases de polietileno o polipropileno de alta densidad preparados según "IO AG.06 Lavado de material de vidrio" y se procede a su conservación. Para las muestras que necesitan digestión se debe proseguir según los diagramas de flujo de los diferentes tipos de digestiones que se encuentran en las figuras (Fig 1 a 4).

Tabla N°1: Muestras que no necesitan digestión (soluciones acuosas limpias como agua potable, agua de osmosis, etc.)

Analito	Matriz	Fracción	Volumen o masa (mL)	Preservación (mL)	Conservación
Metales (no Hg)	Acuosa	Total	100	$\text{HNO}_3 \text{ csp}$ $\text{pH}<2$	6 meses
Hg	Acuosa	Total	100	$\text{HNO}_3 \text{ csp}$ $\text{pH}<2$	28 días

©Concentrado.

csp: Cantidad suficiente para.

Tabla N°2: Muestras que necesitan digestión por su alto contenido de materia orgánica

Analito	Matriz	Fracción	Volumen o masa	Preservación	Conservación
Metales (excepto Hg)	Acuosa	Total	500 mL	$\text{HNO}_3 \text{ csp}$ $\text{pH}<2$	6 meses
		Disueltos	500 mL	Filtrar + HNO_3 © csp $\text{pH}<2$	6 meses
		Suspendidos	500 mL	Filtrar	6 meses
	Sólida	Total	200 g	Ninguna	6 meses
Mercurio	Acuosa	Total	500 mL	$\text{HNO}_3 \text{ csp}$ $\text{pH}<2$	28 días
		Disuelto	500 mL	Filtrar + HNO_3 © csp $\text{pH}<2$	28 días
	Sólida	Total	200 g	$\leq 6^\circ\text{C}$	28 días

©Concentrado.

csp: Cantidad suficiente para.

4.4. CONTROL DE CALIDAD DEL MÉTODO:

4.4.1. Control de blanco: se prepara un blanco que incluya el proceso completo de preparación y digestión de la muestra. La concentración del blanco debe ser menor al Límite de Detección o menor al 10% de la concentración del metal en la muestra.

4.4.2. Recuperación por duplicado de la muestra según método EPA 7000 B: Análisis de porcentaje de recuperación, debe ser $\pm 25\%$ y análisis de RPD (diferencia relativa porcentual) que debe ser $\leq 20\%$.

4.4.3. Calibración del método según EPA 7000 B: curva de calibración lineal, con un mínimo de un blanco y tres estándares y con un coeficiente de correlación mínimo de 0.995 y preparación y determinación de un estándar de verificación de calibración (QC) el cual debe ser $\pm 10\%$ de su valor verdadero.

5. Bibliografía

- EPA 7000 B "Flame Atomic Absorption Spectrophotometry". 2007 Norma Argentina IRAM 301 - Norma ISO/IEC 17025. Requisitos Generales para la competencia de los Laboratorios de Ensayo y Calibración.
- Procedimiento de Gestión de Equipos Empleados y Trazabilidad de las Mediciones, PG 13.01
- Procedimiento operativo para los registros comunes de muestras, ensayos y patrones del área agua y efluentes, PO AG.01.
- Procedimiento operativo para la Medición de metales con Espectrofotometría de Absorción Atómica por Llama (FAAS), PO AG.10.
- Instructivo Operativo de Métodos de Preparación, Digestión y Preservación de Muestras para Análisis de Metales por Absorción Atómica IO AG.09.
- Instructivo Operativo de Uso, Mantenimiento y Verificación del Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer 3110 IO AG.04.
- Instructivo Operativo de Lavado de material de vidrio. IO AG.06
- Manual de Perkin-Elmer "Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy". 1996.
- Standard Methods for the Examination of water and wastewater. Parte 3000. Edición 2005.
- Norma IRAM-SAGPyA 29578 "Pretratamiento de muestras de suelo para uso agropecuario para análisis físicos y químicos".
- Manual SW-846 del EPA: "Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods".

Fig 1: Flujograma Procedimiento Operativo Digestión con Ácido Nítrico y Ácido Clorhídrico (Métodos Estándar 3030F)

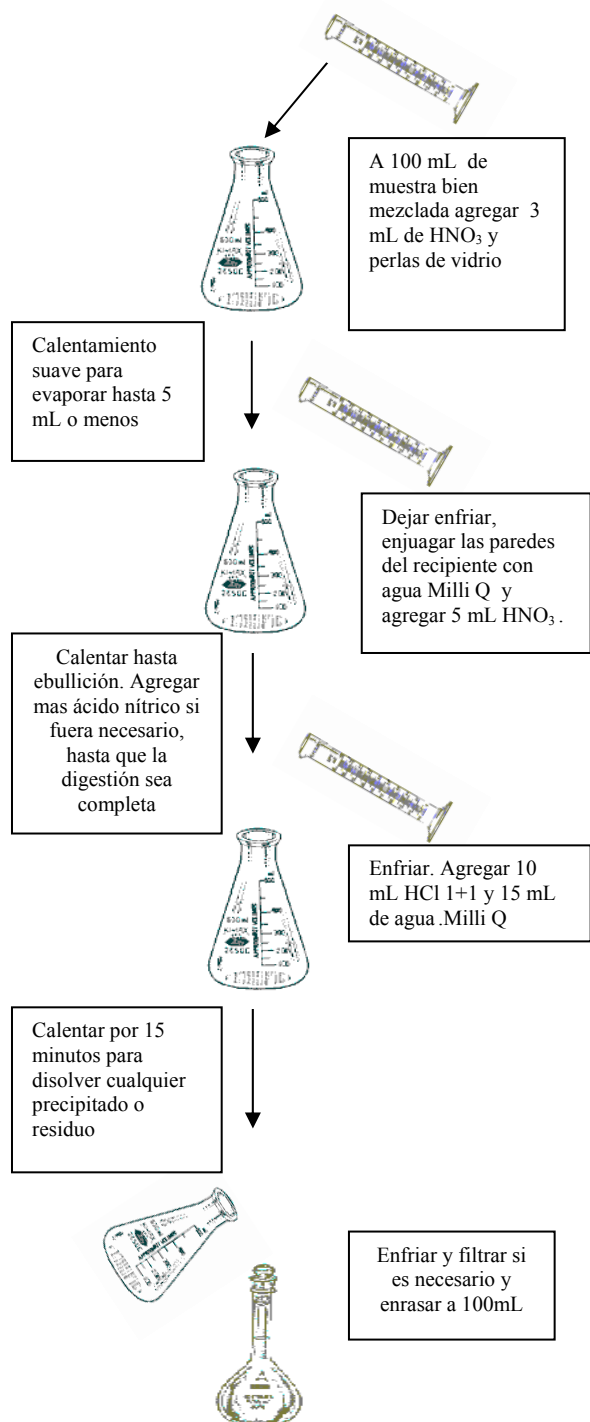


Fig 2: Flujograma Procedimiento Operativo Digestión con Ácido Nítrico y Ácido Perclórico (Métodos Estándar 3030H)

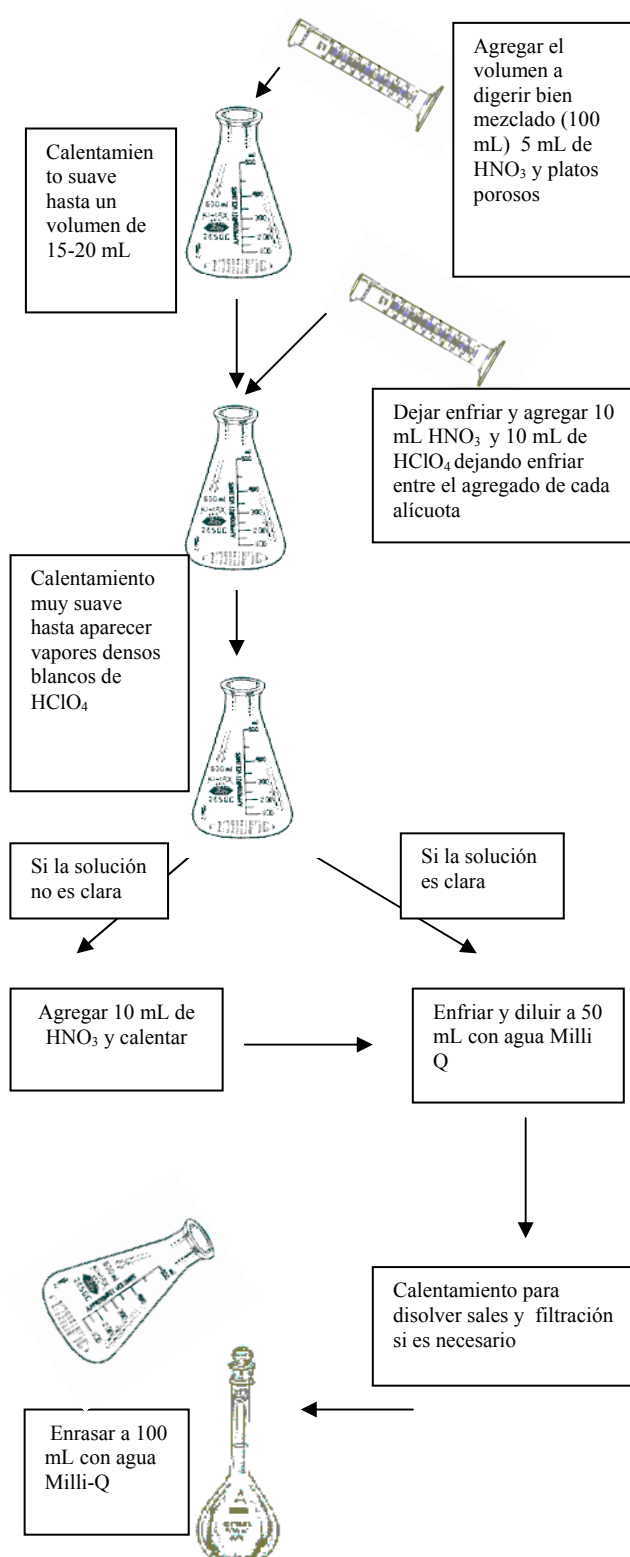


Fig 3: Flujograma Procedimiento Operativo Digestión para Alimentos con HNO_3 y HClO_4 (Método de Perkin Elmer AY-6)

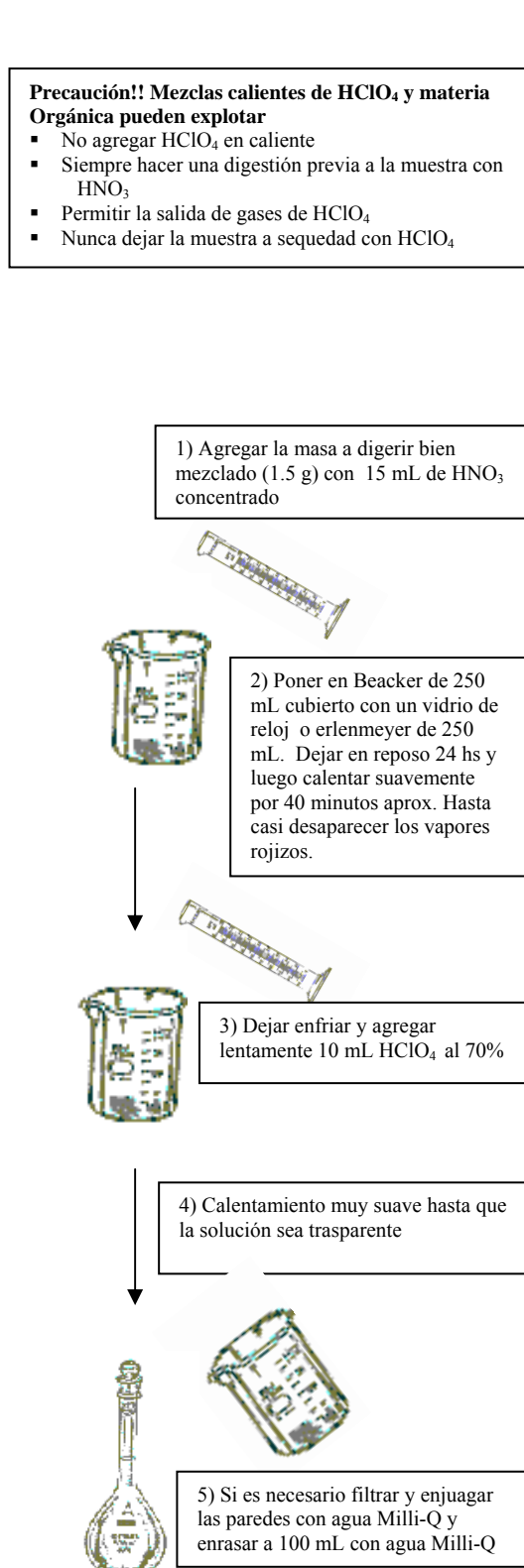


Fig 4: Flujograma Procedimiento Operativo Digestión con Ácido Nítrico y Ácido Clorhídrico para suelos (método del Agua Regia).

