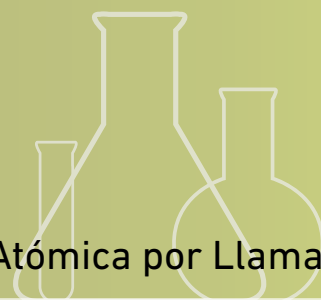


# 3129UY

Determinación de Calcio en aguas naturales  
y otras matrices ambientales digeridas.



Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica por Llama

---

**Elaborado** - R. Huertas

---

**Modificado** - V. Muñoz

---

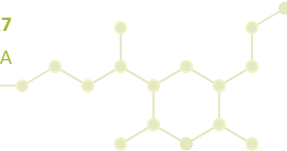
**Revisado** - A. Mangarelli, Jefe Sección Instrumental

---

**Aprobado** - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental

---





## 1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para la determinación de calcio (Ca) en aguas naturales digeridas o no y otras matrices ambientales digeridas (aguas residuales, residuos sólidos, suelos, sedimentos, soluciones resultantes del test de toxicidad en lixiviados, etc.), en el rango de 0,05 a 7 mg/L para la llama de óxido nítrico / acetileno y de 0,4 a 50 mg/L para la llama aire / acetileno. Para algunas matrices estos límites pueden verse modificados por características propias de la muestra debiendo indicar el límite de reporte correspondiente.

## 2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Procedimiento: “Digestión de suelos y sedimentos para la determinación de todos aquellos metales capaces de ser extraídos bajo las condiciones del ensayo.” (3262UY)
- 2.6. Procedimiento: “Digestión de muestras líquidas con turbidez mayor a 1 NTU, efluentes industriales, aguas naturales, soluciones de extracción del test de toxicidad (TCLP), etc., para la determinación del contenido total de metales.” (3236UY)
- 2.7. Procedimiento: “Extracción del contenido total de metales en filtros de material particulado.” (3260UY)
- 2.8. Procedimiento: “Simulacro de la lixiviación que ocurre cuando un residuo sólido es dispuesto en un relleno sanitario, por medio de una extracción rápida y en condiciones de pH similares al agua de lluvia para la determinación de constituyentes no volátiles (metales).” (3261UY)
- 2.9. Procedimiento: “Digestión de efluentes industriales y de aguas naturales con turbidez mayor a 1 NTU para la posterior determinación de metales, salvo mercurio.” (3237UY)
- 2.10. Procedimiento: “Determinación de la Turbidez en agua.” (1022UY)
- 2.11. Procedimiento: “Cálculo de concentración de los distintos metales en muestras donde se constató, mediante el procedimiento correspondiente, la existencia de efecto matriz.” (3276UY)
- 2.12. Instructivos de uso de balanza (INE 06, INE 07, INE 94).
- 2.13. Instructivo de uso de equipo de digestión CEM (INE 18), ALTON PAAR (INE 71).
- 2.14. Instructivo para preparación de agua desionizada (INE 28, INE 82).
- 2.15. Instructivo para el uso del destilador (INE 36, INE 109).
- 2.16. Instructivo de uso de la centrífuga (INE 49).
- 2.17. Instructivo de uso de Espectrofotómetro de Absorción Atómica SIMADZU AA-7000 (IN 104) con autosampler ASC – 7000 (IN 105, INE 91).
- 2.18. Registro de Patrones Calibrados y equipos controlados (RGC 32)
- 2.19. Rutas de análisis (RIN 08, RIN 13 y RIN 06, RIN 07 A y B, RIN 16 y/o RIN 20 A y 20 B)

## 3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. Para aguas naturales (ríos, arroyos, lluvia, subterránea, etc), se determina calcio soluble filtrando la muestra previo a su preservación por filtro membrana de 0,45 µm. Otro tipo de muestra es digerida según el procedimiento de digestión correspondiente (2.5, 2.6, 2.7, 2.8 o 2.9), para reducir la interferencia por materia orgánica y convertir todo el metal a una forma libre. El metal se determina por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) con llama a 422,7 nm. El contenido de calcio se determina mediante una curva de calibración.

*Nota 1: El procedimiento 2.8 no es una digestión, es una extracción del metal en las condiciones del ensayo*

## 4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Usar lentes de seguridad, túnica, guantes apropiados.
- 4.2. El agredado de ácidos realizarlo bajo campana de extracción de gases.

- 4.3. El lavado de material con ácido realizarlo con guantes de plástico resistente a ácidos.
- 4.4. Usar siempre la extracción de gases mientras esté la llama encendida.

## 5. INTERFERENCIAS

- 5.1. La interferencia por materia orgánica se reduce por digestión de la muestra según procedimientos 2.5, 2.6, 2.7, 2.8 o 2.9.
- 5.2. Alto contenido de sustancias inorgánicas u orgánicas remanentes a la digestión pueden interferir con la medida, ver 10.2.
- 5.3. La presencia de fosfato interfiere en la determinación por formación de complejos de calcio, no atomizables en la llama de aire/acetileno, esta interferencia se elimina por agregado de lantano quien forma un complejo con fosfato de mayor estabilidad liberando así el calcio. Dicha interferencia también puede ser eliminada por el uso de la llama de óxido nitroso/ acetileno teniendo en cuenta que en este caso se debe agregar una sal de cesio para inhibir la ionización del calcio.

## 6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

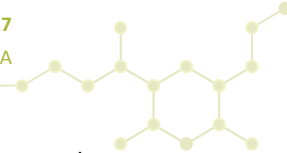
- 6.1. Recolectar en frasco de polietileno o polipropileno de 1 L para aguas naturales o 500 mL para efluentes con cierre hermético o en bolsa de muestreo de líquido de plástico descartable.  
Para sedimentos, suelos o residuos sólidos coleccionar 500 g de muestra en frasco de polietileno o polipropileno de boca ancha o bolsa de muestreo descartable.
- 6.2. Para muestras líquidas preservar ajustando a pH menor a 2 con ácido nítrico, indicándolo en la etiqueta. Refrigerar a  $\leq 6\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Para contenido soluble, filtrar la muestra previo a la acidificación de la misma, por tamaño de poro de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  (filtro de policarbonato o ésteres de celulosa). Para muestras sólidas preservar a  $\leq 6\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) hasta el análisis. En todos los casos, analizar antes de 6 meses.

## 7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Espectrofotómetro de absorción atómica con llama, con quemador de 10 cm de longitud. (SHIMADZU AA7000, con autosampler ACS-7000).
- 7.2. Lámpara de cátodo hueco de calcio.
- 7.3. Balanza de resolución 0,001 g (INE 06 ó INE 07).
- 7.4. Balanza de resolución 0,0001 g (INE 94)
- 7.5. Micropipetas automáticas de volumen variable (entre 10 y 1000  $\mu\text{L}$ ).
- 7.6. Tubos de plástico, con tapa, descartables, de 10 mL de capacidad.
- 7.7. Equipo para filtración a vacío: bomba de vacío, trampa de agua, kitasato receptor del filtrado y portafiltro. Alternativamente pueden ser usadas jeringas con filtro de cartucho Sartorius Minisart o similar, con tamaño de poro de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$
- 7.8. Filtros de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  de tamaño de poro.
- 7.9. Quemador de 5 cm para medida con llama de óxido nitroso / acetileno.

## 8. REACTIVOS

- 8.1. Agua destilada (grado 3, según ISO 3696 en su versión vigente).
- 8.2. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente).
- 8.3. Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  Nro. CAS 7697-37-2): ácido nítrico concentrado al 65 %,  $d = 1,40\text{ g/mL}$ , Merck 1.00456 o equivalente.
- 8.4. Solución de ácido nítrico para lavado 5 %: solución al 5 % v/v de ácido nítrico (8.3) en agua destilada (8.1), preparar anualmente.
- 8.5. Solución de ácido nítrico para lavado 20 %: solución al 20 % v/v de ácido nítrico (8.3) en agua destilada (8.1), preparar anualmente.
- 8.6. Solución estándar de 1000 mg/L de calcio: usar estándar para absorción atómica o ICP, de concentración conocida Sigma Aldrich TaceCert<sup>®</sup> 69349 equivalente. La fecha de vencimiento figura en la etiqueta o en el certificado. Alternativamente: disolver 0,2497 g de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$  Nro. CAS 471-34-1 PA,



secado a 180 °C una hora antes de pesarlo) en agua y diluir a 100 mL en matraz aforado, con HNO<sub>3</sub> 1 % v/v. Almacenar en frasco de plástico. Es estable por 1 año.

- 8.7. Solución estándar de 100 mg/L de calcio: dicha solución se prepara por peso, en frasco de polietileno o polipropileno, tomando 5 mL de la solución 8.6 y llevando a 50 mL con agua destilada y HNO<sub>3</sub> cc. La concentración final de ácido debe ser del 5 % v/v. Dicha solución es estable por 6 meses. Puede prepararse utilizando conjuntamente a la solución de calcio, soluciones de otros metales, de tal forma que quede multielemental. Tener en cuenta la compatibilidad de las sales de los metales.
- 8.8. Estándar de chequeo de exactitud (de origen totalmente independiente del 8.6): estándar de concentración y densidad conocida, Sigma Aldrich TaceCert<sup>®</sup> 69349 o equivalente. La fecha de vencimiento figura en la etiqueta o en el certificado correspondiente. Alternativamente preparar como se indica en 8.6 a partir de carbonato de calcio o utilizar un estándar multielemental Merck Certipur<sup>®</sup> 1.09492.0100 o equivalente.
- 8.9. Acetileno de alta pureza (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Nro. CAS 74-86-2) calidad mínima 99,5 %.
- 8.10. Oxido nitroso alta pureza (N<sub>2</sub>O Nro. CAS 10024-97-2), 99 %.
- 8.11. Solución de lantano, disolver 58,65 g de óxido de lantano (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nro. CAS 1312-81-8 calidad PA) en Erlenmeyer en 250 mL de ácido clorhídrico 37 % (HCl Nro. CAS 7647-01-0 calidad para análisis de trazas metálicas) hasta disolución total, diluir a 1 L con agua desionizada.
- 8.12. Solución de cloruro de cesio (CsCl Nro. CAS 7647-17-8), disolver 25 g de CsCl calidad PA en 1000 mL de agua desionizada.

*Nota 2: En el resto del presente documento se hará referencia a estos reactivos por su numeral o nombre.*

*Nota 3: Salvo que se especifique, se debe emplear reactivos para análisis (PA), que son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.*

## 9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. Todo el material de plástico y vidrio utilizado, luego de lavado, deberá enjuagarse por inmersión en solución 8.4, mínimo 12 horas, o un enjuague único con solución 8.5. Luego enjuagar tres veces con agua 8.2. Este material se mantiene identificado para tal fin.
- 9.2. Manejar las muestras, previo a la digestión, en el laboratorio de tratamiento de muestras para metales. Mantener los recipientes de digestión siempre con tapa dentro de la sala de instrumentos, solo abrirlas durante la medida.
- 9.3. Mantener especial cuidado con la contaminación de muestras, reactivos, o material dentro del laboratorio.
- 9.4. Tener presente los tiempos de vigencia de estándares.
- 9.5. Soluciones con partículas o con altas concentraciones de sólidos disueltos, pueden obstruir el capilar, y/o generar residuos en el quemador modificando el aspecto de la llama. Verificar que esto no ocurra mediante la medida del check continuo de verificación de curva según 13.2 o con la medida de la absorbancia de un estándar cada 10 muestras, la misma no debe variar más de 20 %. Si alguno de los dos anteriores no se cumple, destapar el capilar o limpiar el quemador según corresponda, y repetir todas las medidas realizadas desde la anterior medida del estándar o Check de la calibración.
- 9.6. Es importante que las muestras, las soluciones de la curva de calibración y de la solución utilizada como control, sean de la misma densidad.

## 10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. Preparar como mínimo cuatro soluciones estándar de calcio, más un cero, por peso utilizando balanza 7.4, en tubos de plástico, a partir de la solución estándar de 1000 mg/L o de 100 mg/L diluyendo con ácido nítrico, agua y solución de lantano o solución de cesio (según se use llama de aire o de óxido nitroso respectivamente) tal que la concentración final de ácido sea la misma que las muestras y 10 % v/v la solución de lantano o 10 % v/v la solución de cesio. (En caso de muestras no digeridas puede omitirse el agregado de ácido nítrico). Medir la densidad de los estándares pesando lo que descarga una pipeta calibrada por Instituto Metrológico Nacional o laboratorio acreditado para tal fin (registrar en la ruta de análisis RIN 08). Calcular la concentración de calcio en cada uno de ellos según 12.1. Vigencia de estos estándares 60 días.

- 10.2. Para verificar el efecto de la matriz en el análisis como se indica en 13.4, para cada tipo de matriz ensayada, adicionar a uno de los duplicados de digestión uno de los estándares 8.6, 8.7 u 8.8, de tal forma que la fortificación de la muestra sea cuantificable y quede dentro de la escala de medida. El estándar usado debe ser suficientemente concentrado para no diluir la matriz. El volumen agregado debe ser menor al 5 % del volumen de la muestra. Para el caso de batch de igual matriz analizar una muestra fortificada cada 5 muestras.
- 10.3. Si existe efecto de matriz, analizar según procedimiento 3276UY.

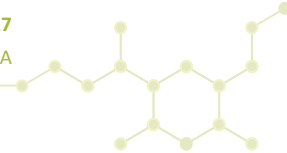
## 11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

### Digestión / Tratamiento de la muestra

- 11.1. Si se quiere determinar el contenido total, las muestras deben ser digeridas o tratadas según los procedimientos 2.5, 2.6, 2.7, 2.8 o 2.9, previo a la medida en el espectrofotómetro. Muestras líquidas límpidas pueden medirse sin digestión previa sólo si se comprueba que su turbidez es menor a 1 NTU. Si se requiere contenido soluble, analizar la concentración de calcio en el filtrado.
- 11.2. Medir la densidad de la muestra digerida y de las muestras líquidas, previo a digerir, en este último caso solo si corresponde, pesando lo que descarga una pipeta calibrada por Instituto Metrológico Nacional o laboratorio acreditado para tal fin. Luego de digerir o filtrar agregar a la muestra solución de lantano o solución de cesio (según se use llama de aire o de óxido nitroso respectivamente) tal que la concentración final sea de 10 % v/v para el caso de usar la solución de lantano o 10 % v/v en caso de usar la solución de cesio. Registrar en la ruta de análisis correspondiente. Proceder de igual manera para la solución de control de exactitud.
- 11.3. En caso de efluentes industriales líquidos o asimilables y matrices sólidas, se deberá realizar todos por duplicado. En caso de aguas naturales, es suficiente con realizar 1 duplicado cada 5 muestras, mínimo uno por batch de muestras.

### Medida

- 11.4. Prender el instrumento siguiendo las instrucciones del uso del Espectrofotómetro de absorción atómica (INE 91).
- 11.5. Seleccionar las siguientes condiciones de operación:
- Lámpara de cátodo hueco de calcio
  - Longitud de onda: 422,7 nm. Ancho rendija: 0,7 nm
  - Intensidad de lámpara: la indicada por el fabricante o la requerida según instructivo INE91 punto 14, tiempo mínimo de estabilización de la lámpara 10 min.
  - Tipo de medida: sin corrección de fondo (NON-BGC).
- 11.6. Conectar el Combustible: acetileno
- Conectar el Oxidante: aire u óxido nitroso
  - Tipo de llama: Aire (flujo de acetileno 2,0 L/min, flujo de aire 15 L/min). Altura quemador de 10 cm: 7 mm
  - Óxido nitroso (flujo de acetileno 6,5 L/min, flujo de óxido nitroso 11,0 L/min). Altura quemador de 5 cm: 11 mm
  - Medida: mínimo dos determinaciones de 5 segundos cada una, tiempo de prespray 15 segundos.
- 11.7. Medir los estándares de la curva de calibración, verificar que se cumpla el punto 13.1. En caso de que no se cumpla, ajustar la posición del quemador con el dispositivo adelante - atrás del equipo (punto 8.3.1 del manual del equipo). Verificar la limpieza del quemador y del nebulizador (puntos 8.2.1 y 8.2.2.3 del manual del equipo).
- De persistir el problema, verificar los flujos de los gases y la altura del quemador (punto 4.8 del manual del equipo) y verificar el estado de la lámpara utilizada. De mantenerse el problema, revisar los últimos datos de sensibilidad registrados, para poder evaluar, junto con el soporte técnico, otro tipo de deterioro.
- 11.8. Medir las muestras con sus duplicados y blancos. Aproximadamente cada 10 lecturas de muestras, medir un estándar de la curva de calibración o la solución control de verificación continua de calibración
- 11.9. Si la medida de la muestra excede el mayor valor de curva preparada, preparar estándares de mayor concentración dentro del rango lineal, como en 10.1 o diluir la muestra en tubo de plástico por peso en balanza 7.3 con agua 8.2, ácido nítrico, lantano o cesio, según corresponda. La concentración final deberá ser aproximadamente 10 % v/v para cesio o 10 % v/v para lantano y misma proporción de ácido nítrico que



las muestras. Medir la densidad si corresponde. Alternativamente, girar el quemador y volver a empezar con las soluciones de la curva de calibración.

*Nota 4: Tener en cuenta que siempre es preferible diluir a girar el quemador, ya que al diluir la matriz, se diluye también su interferencia.*

11.10. Leer las muestras de control de calidad analítico (control de exactitud y muestras adicionadas).

11.11. Al finalizar todas las lecturas medir nuevamente al menos 3 puntos de la curva de calibración.

## 12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Calcular la concentración de calcio de cada solución estándar mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración (mg Ca/L)} = C_s \times T_s / M_T \times d_{\text{EST}} / d_s$$

donde:

$C_s$ : corresponde a la concentración de calcio, en mg/L, del estándar utilizado (8.6, 8.7 o estándares intermedios preparados a partir de éstos).

$T_s$ : corresponde a la toma, en g, del estándar utilizado.

$M_T$ : corresponde a la masa total, en g, del estándar utilizado, más el ácido nítrico más el agua más lantano o cesio.

$d_{\text{EST}}$ : corresponde a la densidad de cada solución estándar medida en 10.1 calculada como el cociente entre la masa que descarga una pipeta calibrada en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL).

$d_s$ : corresponde a la densidad del estándar utilizado (8.6, 8.7 ó intermedios preparados a partir de éstos) en g/mL.

12.2. Construir una curva de calibración, graficando la señal de absorbancia proporcionada por el espectrofotómetro (y) en función de las concentraciones calculadas según 12.1 para cada y uno de los estándares (x).

$$y = m x + b$$

12.3. Se determina la concentración de calcio en la digestión de la muestra (CM), o en una dilución de la misma, interpolando la absorbancia proporcionada por el espectrofotómetro para la muestra en la curva de calibración preparada con los estándares.

$$C_M = \frac{(A - b)}{m}$$

donde:

m y b: corresponde a los coeficientes de la curva

A: corresponde a la absorbancia de la muestra a determinar

12.4. Se determina la concentración de calcio total en la muestra siguiendo las siguientes ecuaciones:

12.4.1. Para muestras líquidas:

$$\text{Calcio total, mg/L} = (C_M \times FD_1 \times FD_2)$$

donde:

CM: corresponde a concentración de Ca calculada a partir de la curva de calibración, medida en la digestión de la muestra, diluida o no según corresponda en mg/L. Para determinar la concentración de la muestra restar a la absorbancia de la muestra, la absorbancia del blanco siempre que sea necesario (13.5.) previo al cálculo a partir de la curva de calibración.

FD1 y FD2: corresponde a los factores de dilución de la muestra digerida.

12.4.2. Cálculo de  $FD_1$ :

$$FD_1 = \frac{M_f/d_{\text{dig}}}{T_M/d_{\text{sin dig}}}$$

donde:

Mf: corresponde a masa final del digesto en g

ddig: corresponde a densidad de la muestra luego de ser digerida, calculada como el cociente entre la masa que descarga una pipeta calibrada en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL).

dsin dig: corresponde a la densidad de la muestra previo a digerir, calculada como el cociente entre la masa que descarga una pipeta calibrada en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL) muestras acuosas se asume  $d = 1 \text{ g/mL}$ .

TM: corresponde a toma de muestra para la digestión, en g.

#### 12.4.3. Cálculo de $FD_2$ :

$$FD_2 = \frac{P_f}{(P_M/d_{dig})}$$

donde:

Pf: corresponde al peso final de la muestra diluida en g (incluyendo solución de cesio o lantano, según corresponda y agua).

ddig: corresponde a la densidad de la muestra luego de ser digerida, calculada como el cociente entre la masa que descarga una pipeta calibrada en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL).

PM: corresponde a la toma de muestra digerida, en g.

Se considera 1 g/mL la densidad de la solución digerida diluida. En caso de no cumplirse, corregir la toma.

*Nota 5: Siempre que el valor de absorbancia del blanco sea detectable y la muestra deba ser diluida, tratar el blanco de la misma forma que la muestra previo a su determinación.*

#### 12.4.4. Para muestras sólidas:

$$\text{Calcio total, mg/kg} = (C_M \times FD_2) \times Mf / (T_M \times d_{dig})$$

donde:

CM: corresponde a la concentración de Ca calculada a partir de la curva de calibración, medida en la digestión de la muestra, diluida o no según corresponda en mg/L. Para determinar CM restar a la absorbancia de la muestra la absorbancia del blanco, previo al cálculo a partir de la curva de calibración.

FD2: corresponde al factor de dilución de la muestra digerida tal como se calcula en el punto 12.4.3.

ddig: corresponde a la densidad de la muestra luego de ser digerida, calculada como el cociente entre la masa que descarga la pipeta en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL).

Mf: corresponde a la masa final del digesto en g

TM: corresponde a la toma de la muestra para la digestión, en g.

#### 12.5. Se determina la concentración de calcio en la muestra digerida (sea sólida o líquida) adicionada interpolando en la curva de calibración. Calcular la recuperación de lo adicionado en la muestra ya digerida según:

$$\% \text{ de Recuperación} = 100 \times ((C_{Ca \text{ MAD}} \times V_{MAD} / d_{Dig} - C_{Ca \text{ M}} \times (V_{MAD} / d_{Dig} - T_{AD}))) / (T_{AD} \times C_{EST})$$

donde:

CCa MAD: corresponde a la concentración de Ca calculada a partir de la curva de calibración, medida en la digestión de la muestra adicionada, diluida o no según corresponda en mg/L.

CCa M: corresponde a la concentración de Ca, calculada a partir de la curva de calibración, medida en la digestión de la muestra sin adicionar.

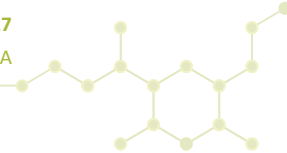
TAD: corresponde a la toma del estándar adicionado, en g.

CEST: corresponde a la concentración de calcio del estándar adicionado, en mg/L.

VMAD: corresponde a la masa total de la muestra más el estándar adicionado, en g.

d Dig: corresponde a la densidad de la muestra digerida, calculada como el cociente entre la masa que descarga una pipeta calibrada en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL).





*Nota 6: Se asume densidad del estándar utilizado en la fortificación de 1 g/mL, en caso contrario corregir la toma del mismo.*

### 13 CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de la sensibilidad del equipo:** Se trabaja en condiciones máximas de sensibilidad: con el quemador de 10 cm perfectamente alineado, cámara de nebulización no obstruida y lámparas de cátodo hueco y de corrección de background en óptimo estado. En cada calibración se verifica la sensibilidad con el mínimo valor a reportar usando una solución estándar preparada a partir de 8.6, 8.7 o 8.8. En el caso de usar una concentración cercana al límite de detección, se aceptara una recuperación entre 50 y 150 % de la concentración real. En caso de incumplimiento, evaluar la pertinencia de repetir el análisis.
- 13.2. **Control de veracidad de la determinación:** Evaluar la veracidad de la determinación (verificación inicial de la calibración del instrumento), usando un estándar preparado por peso utilizando balanza 7.4 a partir de 8.8 de concentración dentro del rango de calibración. La concentración medida del mismo debe estar en el rango 90-110 % del contenido real, o de existir, el rango de aceptación será fijado a partir del gráfico de control correspondiente.
- Verificación continua de la calibración: verifica que la respuesta del Instrumento no ha cambiado de la calibración inicial usando un estándar preparado por peso utilizando balanza 7.4 a partir de 8.8 de concentración dentro del rango de calibración. Los límites para la aceptación de son el 90-110 % del valor esperado, o de existir, los rangos serán fijados a partir del gráfico de control correspondiente.
- 13.3. **Control de la exactitud del método:** Evaluarla, de ser posible, con un material de referencia certificado o material de referencia interno cuya matriz sea similar a las muestras y posea el analito de interés. El contenido de calcio obtenido debe estar en el rango 70-130 % del contenido real, o de existir, los rangos serán fijados a partir del gráfico de control correspondiente.
- 13.4. **Adición del estándar:** Medir la muestra y la muestra adicionada, calcular la recuperación de la adición según 12.5, debe estar dentro del rango 70 -130 %. En caso de incumplimiento, evaluar la pertinencia de repetir el análisis.
- 13.5. **Blancos de digestión:** Analizar los blancos en conjunto con las muestras. La señal obtenida deberá ser menor a la señal del límite de detección. En caso contrario, se deberá restar el aporte del blanco.
- 13.6. **Control de la precisión:** Medir los duplicados de las muestras y determinar la precisión como la desviación estándar relativa (RSD) o rango normalizado.
- Los límites de aceptación de los duplicados deben surgir de los gráficos de control correspondientes, según la matriz analizada. En caso de no contar con los gráficos de control correspondientes, se acepta un máximo de 20 %.
- 13.7. **Chequeo de curva de calibración:** Se requiere como mínimo un  $R^2= 0,995$  para la curva de calibración. La concentración de cada estándar individual calculada interpolando su absorbancia en la curva de calibración no debe diferir en más del 10 % respecto a la concentración real.

### 14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. Manual de instrucciones del Espectrofotómetro SHIMADZU AA-680, SHIMADZU CORPORATION, ANALYTICAL INSTRUMENT DIVISION, 1991.
- 14.2. American Public Health Association (APHA) (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd edition. APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Métodos 3020 A Quality assurance/quality control y 3020 B Quality control practices pp. 3-3 al 3-6; Método 3110 Metals by atomic absorption spectrometry pp. 3-14; Métodos 3111 A Metals by flame atomic absorption spectrometry Introduction y 3111 B Direct Air-acetylene flame method pp. 3-14 a 3-20 y 3111 D Direct Nitrous Oxide – Acetylene Flame Method pp. 3-21 a 3-22
- 14.3. SHIMADZU CORPORATION, Analysis Guide for Flame Atomic Absorption Spectrophotometry.