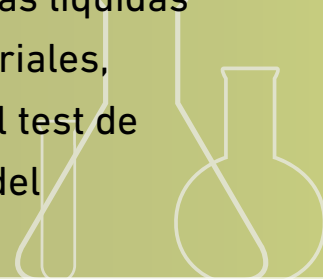


3236UY

Digestión asistida por microondas 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.



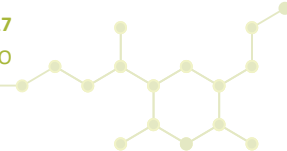
Elaborado - R. Huertas

Modificado - A. Mangarelli

Revisado - A. Mangarelli, Jefe Sección Instrumental

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para la 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 de metales. Dado que esta metodología no está diseñada para lograr la descomposición total de la muestra, las concentraciones del analito extraído pueden no reflejar el contenido total en la muestra.

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. Instructivos de uso de balanza (INE 06, INE 07)
- 2.6. Instructivo de uso de equipo de digestión CEM (INE 18) y ANTON PAAR (INE 71)
- 2.7. Instructivo para preparación de agua destilada (INE 28)
- 2.8. Instructivo para el uso del destilador (INE 36)
- 2.9. Instructivo de uso de la centrífuga (INE 49)
- 2.10. Ruta de análisis (RIN 07)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. Para reducir la interferencia por materia orgánica y convertir todo el metal asociado con partículas a una forma libre determinable por espectrofotometría de absorción atómica, la muestra es sometida a irradiación de microondas durante unos minutos, lo que provoca un rápido calentamiento y aumento de presión, dependiendo de la materia orgánica presente.
- 3.2. El procedimiento implica la digestión de una alícuota representativa de la muestra (25 mL) con 5 mL de ácido nítrico, en un recipiente cerrado de teflón, transparente a las microondas y resistente a alta presión. Una vez fría la muestra se separa el sólido remanente por filtración, centrifugación o decantación, determinándose los metales de interés en la solución sobrenadante.
- 3.3. Con este método se logra la digestión en menor tiempo que con el método convencional, calentamiento en plancha calefactora y se minimiza la contaminación debida tanto al ambiente del laboratorio como a la contaminación cruzada entre muestras.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Usar lentes de seguridad, túnica y guantes apropiados.
- 4.2. El agregado de ácidos se debe realizar bajo campana de extracción de gases.
- 4.3. El lavado de material con ácido realizarlo con guantes de plástico resistente a ácidos.
- 4.4. El equipo generador de microondas está diseñado para este fin específico contando con los sistemas de seguridad necesarios.
- 4.5. Todos los recipientes y accesorios de digestión deben estar secos y libres de partículas para evitar puntos de calentamiento que pueda dañarlos.
- 4.6. Para el caso del digestor CEM, previo a la conexión del sensor de presión, purgar el mismo para la eliminación de burbujas de aire que puedan estar retenidas impidiendo un correcto control de la presión. Conectar el sensor al recipiente que se estime, por su aspecto, posea la mayor cantidad de materia orgánica.
- 4.7. Colocar el tubo de venteo del equipo a una campana de extracción o directamente al exterior del laboratorio.
- 4.8. Luego de finalizada la digestión esperar a que la presión sea menor a 15 psi antes de desconectar el sensor de presión. Una vez desconectado, purgar la línea sensora con agua para evitar corrosiones en el equipo. Llevar el rotor a una campana de extracción y abrir cuidadosamente los recipientes, usando guantes resistentes a ácidos.

Nota 1: cada equipo de digestión presenta sus condiciones de seguridad que deberán ser incorporadas a la rutina de trabajo.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. Alto contenido de materia orgánica en las muestras, ver 9.2.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar en frasco de polietileno o polipropileno de 1 L de capacidad de cierre hermético o en bolsa de muestreo de líquido de plástico descartable.
- 6.2. Preservar ajustando a $\text{pH} < 2$ con ácido nítrico, indicándolo en la etiqueta. Se recomienda analizar antes de 6 meses.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Digestor microondas resistente a vapores ácidos con sistema de control de presión y/o temperatura (CEM MDS-2100, ANTON PAAR Multiwave 3000, o similar).
- 7.2. Recipientes de digestión: bombas de teflón con tapa, contratapa para cierre hermético y cierre que contiene la membrana de ruptura o el sistema de seguridad que corresponda al modelo del equipamiento
- 7.3. Rotor de posicionamiento de los recipientes y camisas de protección.
- 7.4. Membranas de ruptura de teflón PFA (CEM MDS-2100).
- 7.5. Balanza de resolución 0,001 g.
- 7.6. Dispensador de ácidos de 5 mL de volumen o pipeta graduada de 5 mL.
- 7.7. Centrífuga, o embudos y filtros de papel Whatman #41, libre de cenizas o equivalente.
- 7.8. Tubos plásticos de 10 y 50 mL de capacidad.

8. REACTIVOS

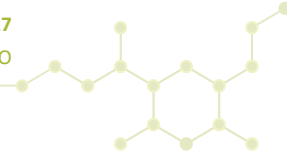
- 8.1. Agua destilada (grado 3, según ISO 3696 en su versión vigente).
- 8.2. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente).
- 8.3. Ácido nítrico: ácido nítrico concentrado (HNO_3 cc Nro. CAS 7697-37-2) al 65 %, $d = 1,40 \text{ g/mL}$, Merck 1.00456 o equivalente.
- 8.4. Solución 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.

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. Cuando se utilice menor número de recipientes de digestión, disminuir la potencia suministrada de forma proporcional por cada recipiente de menos utilizado, tal que la energía emitida sea totalmente absorbida y así evitar daños al magnetrón del equipo, y nunca cargar el rotor con menos de la mitad de su capacidad. Es recomendable usar los espacios vacíos con blancos de reactivos.
- 9.2. Para muestras con contenido de materia orgánica mayor a 0,5 g, o sustancias como carbonatos, que en presencia de ácidos generan gases esperar hasta que no haya más desprendimiento de vapores para cerrar los recipientes de digestión.
- 9.3. 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.



10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

10.1. No aplica.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

11.1. Digestión de la muestra con equipo de microondas CEM MDS-2100.

- 11.1.1. Registrar el peso del recipiente de digestión con su tapa con una precisión de 1 mg (P_1).
- 11.1.2. Homogeneizar la muestra. Realizar una toma de aproximadamente 25 mL, registrar el peso total (P_2) correspondiente al recipiente mas la muestra. Utilizar la tapa especial para conexión al sensor de presión en aquella muestra que se estima, por su aspecto, posee mayor cantidad de materia orgánica.
- 11.1.3. Agregar, con pipeta graduada o dispensador, 5 mL de ácido nítrico. Registrar el peso de la bomba tapada luego del agregado del ácido (P_3).
- 11.1.4. Realizar por lo menos un blanco con 25 mL de agua 8.2 y 5 mL ácido nítrico.
- 11.1.5. Cerrar fuertemente las bombas con la contratapa para asegurar hermeticidad. Colocar la membrana de ruptura y conectar el sensor de presión al recipiente correspondiente. Posicionar los recipientes con sus camisas de protección en el rotor y éste en el digestor. Conectar cada uno al recipiente recolector de pérdidas.
- 11.1.6. Encender el microondas, seleccionar el programa digestión:
Para efluentes y aguas naturales seleccionar el programa EPA para muestras acuosas (SW-3015):

Paso	1	2	3	4	5
Potencia (%)	100	0	0	0	0
Presión máx. (psi)	80	20	20	20	20
Tiempo de corrida (min)	20	0	0	0	0
Tiempo a P máxima (max)	10	0	0	0	0

Nota 4: La potencia indicada es para una digestión a capacidad máxima, 12 bombas. Si el número de bombas a digerir es menor a 12, disminuir proporcionalmente la potencia.

Nota 5: En caso de que el equipo no cuente con biblioteca de métodos, las condiciones de corrida deberán ser validadas por el laboratorio.

- 11.1.7. Correr el programa. Si el programa se corta por superación de la presión y ruptura de la membrana, dejar enfriar antes de abrir y repetir el proceso con una toma menor de muestra.
 - 11.1.8. Dejar enfriar las bombas antes de abrirlas (ver que la presión de la bomba que posee el sensor sea menor a 15 psi) para evitar la expulsión de vapores ácidos. Pesar la bomba más la tapa con la muestra digerida (P_4)
 - 11.1.9. Realizar el cálculo de pérdida de peso como se indica en 12.1.
 - 11.1.10. Separar el sólido remanente de la digestión por decantación, de no ser posible, centrifugar o filtrar con papel de filtro.
 - 11.1.11. Pasar la solución digerida a tubos de plástico donde se almacena hasta su determinación.
 - 11.1.12. Determinar la densidad (d) de la solución sobrenadante, pesando con una pipeta calibrada, un volumen conocido.
- 11.2. Digestión de la muestra con equipo de microondas ANTÓN PAAR Multiwave 3000
- 11.2.1. Registrar el peso del recipiente de digestión (bomba) con una precisión de 1 mg en la ruta de análisis correspondiente (P_1).
 - 11.2.2. Homogeneizar la muestra. Realizar una toma de aproximadamente 25 mL, registrar el peso total (P_2) correspondiente al recipiente mas la muestra.
 - 11.2.3. Agregar, con pipeta graduada o dispensador, 5 mL de ácido nítrico. Registrar el peso de la bomba luego del agregado del ácido (P_3).
 - 11.2.4. Realizar por lo menos un blanco con 25 mL de agua 8.2 y 5 mL ácido nítrico.

Nota 6: Ubicar en la posición 1 del rotor (ubicación del sensor de temperatura / presión) aquella muestra que se estima, por su aspecto, posee mayor cantidad de materia orgánica.

- 11.2.5. Cerrar las bombas con las tapas sin presionar en exceso. Para la bomba a ser ubicada en la posición uno, cerrar y hacer un giro opuesto de 45°. Colocar el sensor de temperatura en la posición uno del rotor. Tapar el rotor y ubicarlo en el digestor. Cerrar la puerta del equipo.
- 11.2.6. Encender el equipo con la llave POWER ubicada en la parte delantera del equipo. Presionar F1 para seleccionar el método US EPA SW-3051. Seleccionando nuevamente F1 se presenta el detalle del método. Para editar (modificar) el método seleccionar F2, para iniciar la corrida seleccionar F1.

Nota 7: Los programas están diseñados para rotor completo, en el caso de no contar con muestras a digerir para completar el rotor, cargar las bombas sobrantes con el reactivo utilizado en la digestión.

- 11.2.7. Correr el programa. Si el programa se corta, no apagar el equipo ya que se activa el sistema de enfriamiento.
- 11.2.8. Dejar enfriar las bombas antes de abrirlas. Pesar la bomba con la muestra digerida (P4).
- 11.2.9. Dejar decantar el sólido remanente luego de la digestión, la muestra está lista para su determinación, de no ser posible la separación del sólido por decantación, centrifugar o filtrar con papel de filtro y pasar la solución obtenida a tubos de plástico donde será almacena hasta su determinación.
- 11.2.10. Determinar la densidad (d) de la solución sobrenadante, pesando con una pipeta calibrada, un volumen conocido.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Calcular la pérdida de peso en la digestión según:

$$\% \text{ de pérdida de peso} = 100 \times (P_4 - P_3) / (P_3)$$

12.2. Calcular la toma de muestra según:

$$TM \text{ (g)} = P_2 - P_1$$

12.3. Calcular la masa final de digestión según:

$$MF \text{ (g)} = P_4 - P_1$$

donde:

P₁: corresponde al peso del recipiente de digestión con su tapa, en g.

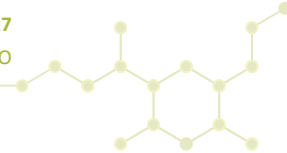
P₂: corresponde al peso del recipiente de digestión con su tapa más muestra, en g.

P₃: corresponde al peso del recipiente de digestión con su tapa más muestra más ácido antes de la digestión, en g.

P₄: corresponde al peso del recipiente de digestión con su tapa más muestra más ácido después de la digestión, en g.

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de pérdida de peso:** si es mayor al 10 % realizar nuevamente la digestión con menor toma de muestra.
- 13.2. **Control de la precisión:** Para aguas naturales, realizar al menos un duplicado cada tres muestras mientras que los efluentes se analizan todos por duplicado. Verificar que la dispersión de los duplicados esté dentro de lo indicado en el procedimiento del metal correspondiente (ver procedimiento de determinación del metal).
- 13.3. **Control de la exactitud:** Siempre que sea posible evaluarla digiriendo simultáneamente con la muestra, un material de referencia certificado o solución de control de metales preparada por control de calidad. Tener en cuenta que de esta manera se determina la exactitud de la digestión más la determinación (ver procedimiento de determinación del metal).



14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. Kingston. H.M., Jassie, eds. 1988. Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and practice. American Chemical Soc. Washington, D.C.
- 14.2. MDS-2100 - OPERATION MANUAL. Microwave Sample Preparation, CEM CORPORATION. 1994.
- 14.3. USEPA. 1990. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. SW-846 Method 3015. USEPA. Washington, D.C.
- 14.4. American Public Health Association (APHA) (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd edition. APHA, AWWA, WEF, Washington DC. Métodos 3030 D Digestion for metals y 3030 K Microwave-assisted digestion, pp.3-7 a 3-9 y 3-11 a 3-13
- 14.5. Manual de instrucciones - Anton Paar Multiwave 3000, Sistema de reacción por microondas.