

3260UY

Extracción del contenido total de metales en filtros de material particulado



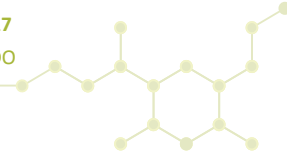
Elaborado - G. Medina

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 extracción del contenido total de metales en filtros de material particulado. Puede usarse como método de calentamiento, tanto irradiación con microondas como plancha calefactora.

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 16).

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. El material particulado, suspendido en el aire ambiental, es recolectado en filtros de fibra de vidrio o cuarzo, por 24 horas, usando un muestreador de alto volumen. Cada muestra puede ser analizada en forma individual o se puede realizar una muestra compuesta analizando en forma conjunta los filtros recogidos durante un período de tiempo determinado.
- 3.2. Los metales asociados al material particulado, son solubilizados por una extracción ácida (HNO_3/HCl), quedando los analitos en forma libre, determinable por espectrofotometría de absorción atómica, la extracción es facilitada por un proceso de calentamiento con irradiación de microondas en sistema cerrado, o en sistema abierto en plancha calefactora.
- 3.3. Una vez realizada la digestión, la muestra se lleva a un volumen adecuado para su determinación, se separa el sólido remanente por filtración, centrifugación o decantación y se determinan los metales de interés en la solución sobrenadante.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

Generales

- 4.1. Usar lentes de seguridad, túnica y guantes apropiados.
- 4.2. El agregado 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.

En caso de realizar la extracción con microondas:

- 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 haya disminuido (menor a 15 psi) antes de desconectar el sensor de presión. Para el digestor CEM, 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.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. Los filtros de fibra de vidrio, si bien son apropiados para el control de metales en aire, los blancos de los elementos metálicos son en general, altos y variables. Los blancos de filtros de fibra de cuarzo tienen menor variabilidad que los filtros de fibra de vidrio.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Los filtros son recibidos doblados por la mitad con el material particulado hacia adentro y colocados en sobres o bolsas de protección. Preservar la muestra en su medio protector entre 15 °C y 30 °C hasta su análisis.
- 6.2. El tiempo máximo para realizar el seis meses.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

Procedimiento de extracción con microondas:

- 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 de 100 mL de capacidad con tapa, contratapa para cierre hermético y demás accesorios correspondiente a cada equipo en particular.
- 7.3. Rotor de posicionamiento de los recipientes y camisas de protección.
- 7.4. Membranas de ruptura de teflón PFA (CEM MDS-2100).

Procedimiento de extracción con plancha calefactora:

- 7.5. Plancha calefactora capaz de alcanzar temperaturas mayores a 150 °C, Cole Palmer o similar.
- 7.6. Erlenmeyers de vidrio de 100 - 125 mL.

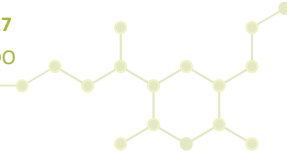
General:

- 7.7. Balanza de resolución 0,001 g
- 7.8. Dispensador de ácidos de 10 mL de volumen o pipeta graduada de 10 mL.
- 7.9. Centrífuga, embudos y filtros de papel Whatman #41, libre de cenizas o equivalente, o jeringas plásticas y filtros tipo Sartorius Minisart RC 15 o similar.
- 7.10. 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 (HNO_3 Nro. CAS 7697-37-2) concentrado al 65 %, $d = 1,40 \text{ g/mL}$, Merck 1.00456 o equivalente.
- 8.4. Ácido clorhídrico: ácido clorhídrico (HCl Nro. CAS 7647-01-0) concentrado al 37 %, $d = 1,19 \text{ g/mL}$, Merck 1.00317 o equivalente.
- 8.5. Solución de digestión: solución al 5,55 % HNO_3 (v/v) / 16,75 % HCl (v/v). Para preparar 1 litro de solución agregar a 500 mL de agua (8.2), 55,5 mL de HNO_3 (8.3) y 167,5 mL de HCl (8.4), llevar a 1 litro. Se puede preparar individualmente en cada recipiente de digestión, manteniendo las proporciones de los constituyentes; 10 mL de solución: 555 μL de HNO_3 (8.3) y 1675 μL de HCl (8.4).
- 8.6. Solución de ácido nítrico para lavado 5 %: solución al 5 % v/v de ácido nítrico 8.3 en agua destilada 8.1, preparar anualmente.
- 8.7. 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 1: En el resto del presente documento se hará referencia a estos reactivos por su numeral o nombre.



Nota 2: 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

Procedimiento de extracción con microondas:

- 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, de forma de evitar daños al magnetrón del equipo. 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.

Procedimiento de extracción con plancha calefactora:

- 9.3. Mantener la ebullición moderada para evitar pérdidas de muestra por proyecciones fuera del Erlenmeyer.
- 9.4. Evitar la evaporación completa de la muestra, pues puede provocar pérdida de metales volátiles por sobrecalentamiento. Controlar la digestión y de ser necesario agregar agua desionizada periódicamente para mantener el volumen del digesto.
- 9.5. Evitar posible contaminación de la muestra durante la manipulación y/o digestión teniendo en cuenta que se trabaja en sistema abierto.

General:

- 9.6. Los filtros de fibra de cuarzo son muy frágiles y deben ser manejados con extremo cuidado.
- 9.7. Todo el material de plástico y vidrio utilizado, luego de lavado, deberá descontaminarse por inmersión en solución 8.6, mínimo 12 horas, o un enjuague único con solución 8.7. Luego enjuagar tres veces con agua (8.2). Este material se mantiene identificado para tal fin.
- 9.8. Manejar las muestras en el laboratorio de tratamiento de metales.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. No aplica.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

- 11.1. Para proteger el filtro durante el cortado y evitar contaminaciones cruzadas, colocarlo abierto entre 2 hojas vírgenes de papel tipo A4 o similar, y posicionarlo en la guillotina. Cortar un trozo 2 cm x 20 cm. Repetir el procedimiento en caso de analizar por duplicado. Una vez obtenida la submuestra a analizar, retirar de la guillotina, guardar los sobrantes del filtro de la muestra original, tal como se indica en el punto 6.1, y proceder a la limpieza de la cuchilla de la guillotina. Para ello, pasar papel tissue o algodón por la misma hasta que salgan limpios.

Nota 3: Según bibliografía, el plomo en material particulado ambiental, se distribuye homogéneamente en el papel de filtro. Sin embargo cuando se realiza el muestreo cerca de carreteras se observa variabilidad a lo largo del filtro por lo que es necesario analizar trozos de papel adicionales por cada exposición.

11.2. Procedimiento de extracción con equipo de microondas CEM MDS-2100

- 11.2.1. Registrar el peso del recipiente de digestión con su tapa, con una precisión de 1 mg (P_1), en la ruta de análisis correspondiente.
- 11.2.2. Tarar la balanza y colocar el trozo de papel de filtro en el recipiente de digestión doblándolo dos veces por la mitad, registrar el peso de la muestra (P_2). Asegurarse que el filtro quede colocado adecuadamente de forma que al agregar la solución de digestión lo cubra en su totalidad, de ser necesario ayudarse con una pinza plástica o un tip de una pipeta de 10 mL.

11.2.3. Agregar con pipeta graduada o dispensador, 10 mL de la solución de digestión (8.5).

Nota 4: De ser necesario correr blancos de digestión y de filtros por cada set de digestión.

11.2.4. Cerrar fuertemente las bombas con la contratapa para asegurar hermeticidad. Colocar la membrana de ruptura a los capuchones correspondientes (retirar la membrana de ruptura de la digestión anterior y colocar únicamente 1 membrana). Conectar el sensor de presión al recipiente correspondiente. Posicionar los recipientes con sus camisas de protección en el rotor, conectar a través de la línea de venteo cada bomba al recipiente de recolección de pérdidas. Ubicar el rotor en el digestor, asegurándose que el caño sensor no obstaculice el correcto movimiento del mismo. Con la puerta del digestor abierta, presionar la tecla F4, para verificar el adecuado posicionamiento y movimiento del rotor. Cerrar la puerta del equipo.

11.2.5. Encender el microondas, seleccionar el programa digestión:

EPA para muestras sólidas (SW-3051):

Paso	1	2	3	4	5
Potencia (%)	100	0	0	0	0
Presión máx. (psi)	85	20	20	20	20
Tiempo de corrida (min)	20	0	0	0	0
Tiempo a P máxima (máx.)	10	0	0	0	0

Nota 5: 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 6: El tiempo a presión máxima o TAP, es el tiempo máximo al cual permanecerá el sistema bajo la presión seleccionada. Una vez alcanzada dicha presión, será mantenida por el tiempo estipulado o hasta que el tiempo de corrida finalice.

11.2.6. 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.

11.2.7. 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. Agregar 10 mL de agua desionizada, mezclar y dejar reposar por 30 minutos. Este paso es crítico para permitir que el ácido difunda desde el filtro a la solución. Pesar la bomba más la tapa con la muestra digerida (P_3).

11.3. Digestión de la Muestra con equipo de microondas Antón Paar Multiwave 3000:

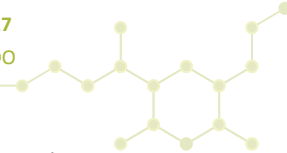
11.3.1. Registrar el peso del recipiente de digestión, con una precisión de 1 mg (P_1), en la ruta de análisis correspondiente.

11.3.2. Tarar la balanza y colocar el trozo de papel de filtro en el recipiente de digestión doblándolo dos veces por la mitad, registrar el peso de la muestra (P_2). Asegurarse que el filtro quede colocado adecuadamente de forma que al agregar la solución de digestión lo cubra en su totalidad, de ser necesario ayudarse con una pinza plástica o un tip de una pipeta de 10 mL.

Nota 7: 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.

11.3.3. Agregar con pipeta graduada o dispensador, 10 mL de la solución de digestión (8.5).

Nota 8: De ser necesario, correr blancos de digestión y de filtros por cada set de digestión.



- 11.3.4. Cerrar las bombas con las tapas sin presionar en exceso. Para la bomba a ser ubicada en la posición 1, 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.
- 11.3.5. 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 9: 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.

- 11.3.6. Correr el programa. Si el programa se corta no apagar el equipo ya que se activa el sistema de enfriamiento. Dejar enfriar antes de abrir y referirse al manual del equipo.
- 11.3.7. Dejar enfriar las bombas antes de abrirlas. Agregar 10 mL de agua desionizada, mezclar y dejar reposar por 30 minutos. Este paso es crítico para permitir que el ácido difunda desde el filtro a la solución. Pesar la bomba más la tapa con la muestra digerida (P_3).

11.4. Procedimiento de extracción con plancha calefactora:

- 11.4.1. Registrar el peso del recipiente de digestión, Erlenmeyer de 150 mL, con una precisión de 1 mg (P_1), en la ruta de análisis correspondiente.
- 11.4.2. Tarar la balanza y colocar el trozo de papel de filtro en el recipiente de digestión doblándolo dos veces por la mitad, registrar el peso de la muestra (P_2). Asegurarse que el filtro quede colocado adecuadamente de forma que al agregar la solución de digestión lo cubra en su totalidad, de ser necesario ayudarse con una pinza plástica o un tip de una pipeta de 10 mL.
- 11.4.3. Agregar con pipeta graduada o dispensador, 10 mL de la solución de digestión (8.5).

Nota 10: De ser necesario correr blancos de digestión y de filtros por cada set de digestión.

- 11.4.4. Colocar el Erlenmeyer en la plancha calefactora, ubicada dentro de la campana de extracción, tapar el recipiente con un vidrio reloj y calentar a ebullición durante 30 minutos. No dejar que la solución de digestión se evapore a sequedad.
- 11.4.5. Retirar el Erlenmeyer de la plancha y dejar enfriar. Adicionar 10 mL de agua hasta alcanzar los 20 mL, enjuagando las paredes del recipiente y el vidrio reloj utilizado. Agitar y dejar reposar por 30 minutos. Este paso es crítico para permitir que el ácido difunda desde el filtro a la solución. Registrar el peso final del Erlenmeyer (P_3).

11.5. General:

- 11.5.1. 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 y pasar la solución obtenida a tubos de plástico donde será almacenada hasta su determinación.
- 11.5.2. Determinar la densidad de la solución sobrenadante, pesando un volumen conocido con pipeta calibrada (d).

Nota 11: Tanto las fracciones de papel de filtro a digerir, como el volumen final del digesto pueden variar según el límite de cuantificación requerido para el ensayo.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Calcular el volumen final de digestión según:

$$V_f \text{ (mL)} = (P_3 - P_2 - P_1) / d$$

donde:

P_1 : corresponde al peso del recipiente de digestión, en g.

P_2 : corresponde al peso de muestra, en g.

P_3 : corresponde al peso del recipiente de digestión más muestra más ácido luego de la digestión, en g.

d: corresponde al densidad del digesto en g/mL.

12.2. Realizar la determinación como lo establece el procedimiento correspondiente según el metal a determinar.

12.3. Una vez determinada la concentración del analito en $\mu\text{g/mL}$, calcular los μg de la muestra multiplicando por el volumen final de digestión. Luego corregir los μg totales según la fracción analizada del filtro, en caso de analizar una fracción de 2 cm x 20 cm, multiplicar por 12, que es el número total de fracciones que componen el filtro. Luego dividir dichos μg totales por el volumen total de aire que atravesó el filtro en m^3 . Dicho volumen se calcula multiplicando caudal, m^3/minuto , por el tiempo operante del HighVol en minutos.

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

13.1. **Control de la exactitud:** Evaluarla digiriendo simultáneamente con la muestra, un material de referencia en caso de poseerlo. Tener en cuenta que de esta forma se determina la exactitud de la digestión más la determinación.

13.2. **Control de la precisión:** Todas las determinaciones deben realizarse por duplicado. Verificar que la dispersión de los duplicados esté dentro de lo indicado en el procedimiento del metal correspondiente.

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. USEPA. 1990. Microwave assisted acid digestion of sediment. Sludge, solids and oils. SW-846 Method 3051. USEPA. Washington, D.C.

USEPA. 1999. Selection, preparation and extraction of filter material. IO -3-1. USEPA. Washington, D.C.

14.3. Manual de instrucciones - Anton Paar Multiwave 3000, Sistema de reacción por microondas.

14.4. MDS-2100 - OPERATION MANUAL. Microwave Sample Preparation, CEM CORPORATION. 1994.