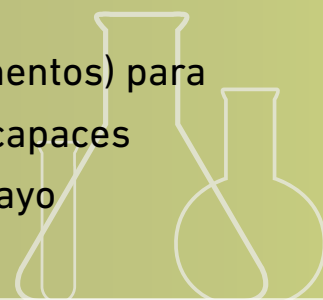


# 3262UY

Digestión de matrices solidas (suelos, sedi-mentos) para la determinación de todos aquellos metales capaces de ser extraídos bajo las condiciones del ensayo



---

**Elaborado** - G. Medina

---

**Modificado** - A. Mangarelli

---

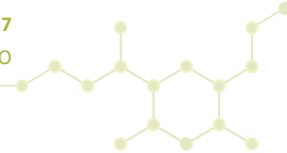
**Revisado** - A. Mangarelli, Jefe Sección Instrumental

---

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

---





## 1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza en la digestión de suelos, sedimentos y otras matrices sólidas, para la determinación de todos aquellos metales capaces de ser extraídos bajo las condiciones del ensayo (cromo, plomo, mercurio, arsénico, cadmio, cobre, níquel, zinc, entre otros).

## 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: “Determinación de Mercurio orgánico e inorgánico en matrices ambientales digeridas. Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica por generación de Vapor Frío con sistema de inyección de Flujo.” (3141UY).
- 2.6. Procedimiento: “Determinación de humedad en muestras sólidas (residuos sólidos industriales, sedimentos suelos). Método Termogravimétrico.” (1050UY).
- 2.7. Instructivos de uso de balanza (INE 06, INE 96).
- 2.8. Instructivo de uso de equipo de digestión CEM (INE 18) y Antón Paar (INE 71).
- 2.9. Instructivo para el uso del destilador (INE 109 o INE 36) e instructivo de uso de desionizador. (INE 82 o 28)
- 2.10. Instructivo de uso de la centrífuga (INE 49).
- 2.11. Instructivo de uso de estufa de secado (INE 64).
- 2.12. Hoja de ruta (RIN 06)

## 3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. Para reducir la interferencia por materia orgánica y extraer todo el metal asociado a partículas a una forma libre, determinable por espectrofotometría de absorción atómica, la muestra es sometida a irradiación de microondas en sistema cerrado. Dicho proceso provoca un rápido calentamiento y un aumento de la presión, dependiente de la materia orgánica presente en la muestra.
- 3.2. El procedimiento implica la digestión de una toma representativa de muestra (0,3 – 1 g) con 10 mL de ácido nítrico concentrado, en un recipiente cerrado de PTFE, transparente a las microondas y resistente a alta presión. Luego de la digestión, en el caso de analizar mercurio se realiza una oxidación con permanganato de potasio, y una vez frío el sistema, la muestra se lleva a un volumen adecuado para su determinación, 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 de calentamiento en plancha calefactora en sistema abierto y se minimiza, tanto la contaminación cruzada entre muestras, como la ocasionada por el ambiente del laboratorio. Para el caso de mercurio, el sistema cerrado evita pérdidas de este al ambiente.

## 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 se debe realizar con guantes de plástico resistente a ácidos.
- 4.4. El mercurio y sus compuestos son muy tóxicos, extremar precauciones cuando se trabaja con muestras y soluciones que lo contengan o pudiesen contenerlo.

## 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 la muestra en frasco de polietileno o polipropileno de boca ancha de 500 mL, o en bolsa de muestreo descartable. Si se va a incluir el análisis de mercurio, recolectar la muestra en un frasco de vidrio borosilicato o PTFE de 500 mL con contratapa de PTFE.
- 6.2. Preservar en heladera a temperatura  $\leq 6\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $> 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) hasta su análisis. Tiempo recomendado de análisis antes de los 6 meses, excepto mercurio cuyo tiempo recomendado son 28 días.

## 7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

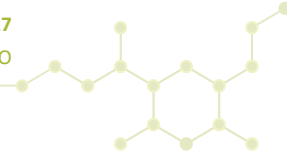
- 7.1. Digestor microondas resistente a vapores ácidos con sistema de control de presión y/o temperatura. (CEM MDS-2100, Antón Paar Multiwave 3000, o similar).
- 7.2. Recipientes de digestión: bombas de PTFE de 100 mL de capacidad con tapa, contratapa para cierre hermético y demás accesorios correspondiente a cada equipo en particular.
- 7.3. Rotor de posicionamiento de los recipientes y camisas de protección.
- 7.4. Membranas de ruptura de PFA (CEM MDS-2100).
- 7.5. Balanza de resolución 0,001 g.
- 7.6. Dispensador de ácidos de 10 mL de volumen o pipeta graduada de 10 mL.
- 7.7. Pipeta automática de 100 a 1000  $\mu\text{L}$ .
- 7.8. Pipeta automática calibrada de 1000  $\mu\text{L}$ .
- 7.9. Centrífuga o embudos y filtros de papel Whatman #41, libre de cenizas o equivalente.
- 7.10. Recipientes de muestreo (mínimo de 500 mL de capacidad): frasco de polietileno o polipropileno de boca ancha de 500 mL, o bolsa de muestreo descartable. Si se va a incluir el análisis de mercurio, recolectar la muestra en un frasco de vidrio borosilicato o PTFE de 500 mL con contratapa de PTFE.
- 7.11. Placas de Petri.
- 7.12. Mortero y mano de ágata o porcelana.
- 7.13. Tamiz de polietileno de 2 mm de apertura de poro.
- 7.14. Tubos plásticos de 10 y 50 mL de capacidad.
- 7.15. Estufa de secado.

## 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 ( $\text{HNO}_3$ ): 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 de ácido nítrico para lavado de mercurio 50 %: solución al 50 % v/v de ácido nítrico (8.3) en agua destilada (8.1), preparar semestralmente.
- 8.7. Material de referencia certificado en matriz sedimentos o similar. En el caso de mercurio, deberá contener dicho metal en sus formas orgánicas e inorgánicas.
- 8.8. Solución de hidroxilamina: disolver 10 g de clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_4\text{OCl}$  Nro. CAS 5470-11-1), Fluka 55459-250G o equivalente, en 100 mL de agua desionizada (8.2). Esta solución es estable por 1 mes.
- 8.9. Solución de permanganato de potasio: 5 g en permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$  Nro. CAS 7722-64-7) Merck 1.05082.0250 o equivalente, en 100 mL de agua desionizada (8.2). Preparar previo a la determinación.

*Nota 1: En el resto del presente documento se hará referencia a estos reactivos por su numeral o por su 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

- 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. Nunca cargar el rotor con menos de la mitad de su capacidad. Es recomendable usar los espacios vacíos con blancos de reactivos.
- 9.2. Alto contenido de materia orgánica (los recipientes de digestión admiten hasta 0,5 g de materia orgánica), o sustancias como carbonatos, que en presencia de ácidos generan gases, provocará un aumento importante de la presión en el interior del recipiente de digestión. Para estas muestras, una vez acidificadas, esperar hasta que no se desprendan más gases 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 desionizada (8.2) y secar en estufa a 100 °C. Los materiales utilizados para el análisis de mercurio, luego de lavado, deberán ser enjuaga por inmersión en solución (8.6) durante 12 h y luego enjuagar tres veces con agua desionizada (8.2) y secar en estufa a 100 °C. Este material se mantiene identificado para tal fin.
- 9.4. Manejar las muestras en el sector de tratamiento de metales.
- 9.5. El equipo generador de microondas está diseñado para este fin específico, contando con los sistemas de seguridad necesarios.
- 9.6. Todos los recipientes y accesorios de digestión deben estar secos y libres de partículas para evitar puntos de calentamiento que pueda dañarlos.
- 9.7. 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.
- 9.8. Colocar el tubo de venteo del equipo a una campana de extracción o directamente al exterior del laboratorio.
- 9.9. 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.

## 10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. Para mercurio se deberá tomar como referencia el procedimiento “Determinación de Mercurio orgánico e inorgánico en matrices ambientales digeridas. Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica por generación de Vapor Frío con sistema de inyección de Flujo, 3141UY.”(2.7). Para el resto de los metales no corresponde.

## 11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

### 11.1. Preparación de la muestra

- 11.1.1. Si la toma de muestra se va a realizar en seco, tomar una cantidad representativa de la muestra (aprox. 100 g), colocar en una placa de Petri y llevar a una estufa a 105 °C (para el caso del análisis de mercurio la temperatura debe ser menor a 60 °C), hasta peso constante. Previo al secado, retirar de la muestra cualquier componente ajeno al suelo y/o sedimento; como fracciones de roca de tamaño superior a 2 mm, así como hojas, tallos y raíces.

*Nota 3: Si las características físicas de las muestras lo permiten, las mismas pueden ser tamizadas previo al secado.*

- 11.1.2. Una vez seca la muestra es molida en un mortero teniendo la precaución de no romper fracciones de roca de tamaño superior a 2 mm, las mismas deben ser separadas previo a la molienda. La muestra una vez molida es tamizada y homogeneizada, esta última operación de ser necesario, puede ser realizada en mortero. Finalizado dicho procedimiento la muestra es colocada en un desecador hasta su digestión.
- 11.1.3. En caso de tener que realizar la toma de muestra húmeda, previo a la pesada determinar el porcentaje de humedad de la misma según (2.13). Considerar en el momento de realizar la toma la dilución producida por el contenido de humedad de la misma.

## 11.2. Digestión de la muestra 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 en la ruta de análisis correspondiente (P1).
- 11.2.2. Tarar la balanza y realizar una toma de aproximadamente 0,3 – 1 g de muestra, registrar el peso de muestra (P2).

*Nota 4: 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.*

- 11.2.3. Agregar 10 mL de ácido nítrico concentrado (8.3).
- 11.2.4. Correr con cada set de digestión un material de referencia de matriz similar a las muestras a determinar.
- 11.2.5. 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.

11.2.6. 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

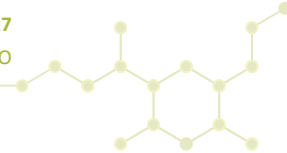
*Nota 5: La potencia indicada es para una digestión a capacidad máxima, 12 bombas. Si el número de bombas a digerir es menor a 12, disminuir proporcionalmente la potencia.*

*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.*

- 11.2.7. 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.

*Nota 7: El programa está diseñado para una toma de muestras de 0,5 g. En caso que la toma sea de 1 g, se debe correr el programa dos veces, con el fin de que la energía suministrada sea proporcional a la masa utilizada. En ambas corridas es necesario corroborar que la presión alcance 85 psi. Es conveniente realizar la primera corrida a una potencia menor de la correspondiente para el número de bombas utilizado, para evitar la ruptura de las membranas de seguridad, dejar descender la presión en la bomba sensora por debajo de 15 psi, y correr nuevamente el programa a una potencia mayor de ser necesario.*

- 11.2.8. 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.
- 11.2.9. Únicamente para el análisis de mercurio y luego de la digestión por microondas, agregar 10 mL de solución permanganato de potasio al 5 % (8.9), cerrar las bombas herméticamente y colocar en un baño de agua a 90 °C durante 15 min.
- 11.2.10. Agregar aproximadamente 20 mL de agua desionizada y pesar la bomba más la tapa con la muestra digerida (P3).



- 11.2.11. Únicamente para el análisis de mercurio, agregar 3 mL de hidroxilamina (8.8), agitar y constatar la ausencia de precipitado correspondiente a óxido de manganeso. Este agregado se realiza previo a la determinación instrumental. El registro del peso P3 se realiza luego de este agregado.
- 11.2.12. 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 almacenada hasta su determinación.
- 11.2.13. Medir la densidad de la muestra digerida, pesando lo que descarga una pipeta calibrada de 1,0 mL (IN 407 o equivalente). (d). Registrar en la ruta de análisis correspondiente (RIN 06).

### 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 en la ruta de análisis correspondiente (P1).
- 11.3.2. Talar la balanza y realizar una toma de aproximadamente 0,3 – 1 g de muestra, registrar el peso de muestra (P2).

*Nota 8: 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, 10 mL de ácido nítrico concentrado 8.3.
- 11.3.4. Correr con cada set de digestión un material de referencia de matriz (8.7)
- 11.3.5. Cerrar las bombas con las tapas sin presionar en exceso. Colocar el sensor de temperatura en la posición uno del rotor, cerrar y hacer un giro opuesto de 45°. Tapar el rotor y ubicarlo en el digestor. Cerrar la puerta del equipo.
- 11.3.6. 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 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 la solución utilizado en la digestión.*

- 11.3.7. 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.
- 11.3.8. Dejar enfriar las bombas antes de abrirlas.
- 11.3.9. Únicamente para el análisis de mercurio, agregar 10 mL de solución permanganato de potasio al 5 % (8.9), cerrar las bombas herméticamente y colocar en un baño de agua a 90 °C durante 15 min.
- 11.3.10. Agregar aproximadamente 20 mL de agua desionizada y pesar la bomba con la muestra digerida (P3).
- 11.3.11. Únicamente para el análisis de mercurio, agregar 3 mL de hidroxilamina (8.8), agitar y constatar la ausencia de precipitado correspondiente a óxido de manganeso. Este agregado se realiza previo a la determinación instrumental. El registro del peso P3 se realiza luego de este agregado.
- 11.3.12. Dejar decantar el sólido remanente luego de la digestión. 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 almacenada hasta su determinación.
- 11.3.13. Medir la densidad de la muestra digerida, pesando lo que descarga una pipeta calibrada de 1,0 mL (IN 407 o equivalente). Registrar en la ruta de análisis correspondiente (RIN 06).

## 12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Calcular el volumen final de digestión según:

$$V F (mL) = (P3 - P2 - P1) / d$$

donde:

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

P2: corresponde al peso de muestra, en g.

P3: corresponde al peso del recipiente de digestión, con su tapa más muestra y reactivos luego de la digestión, en g.

d: corresponde a la densidad del digesto en g/mL.

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

## 13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

13.1. **Control de la exactitud:** digerir simultáneamente con las muestras, un material de referencia (8.7). Tener en cuenta que de esta forma se determina la exactitud de la digestión más la determinación. Para el análisis de mercurio se deberá tomar como referencia el procedimiento (2.7).

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 de determinación del metal correspondiente.

13.3. **Blanco de digestión:** realizar un blanco de reactivos con cada digestión. Para el análisis de mercurio, el control del blanco coincide con el punto de concentración cero de la curva. Esto es debido a que la curva de calibración es digerida junto con la muestra.

## 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 aqueous samples and extracts. SW-846 Method 3051. USEPA. Washington, D.C.
- 14.3. American Public Health Association (APHA) (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22nd edition. APHA, AWWA, WEF, Washington, DC. Método 3030 D Digestion for metals y 3030 K Microwave-assisted digestion pp. 3-7 a 3-9 y 3-11 a 3-13.
- 14.4. EPA, Method 7471B Mercury in Solid or Semisolid Wastes (Manual Cold-Vapor Technique), February 2007, Revision 2.
- 14.5. Manual de instrucciones - Antón Paar Multiwave 3000, Sistema de reacción por microondas.
- 14.6. Manual de operaciones. Microwave Sample Preparation, MDS-2100 - CEM CORPORATION. 1994