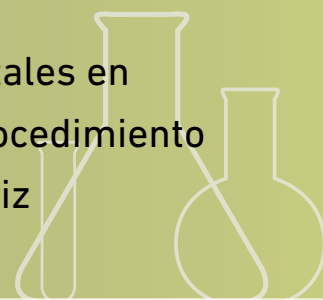


3276UY

Cálculo de concentración de los distintos metales en muestras donde se constató, mediante el procedimiento correspondiente, la existencia de efecto matriz

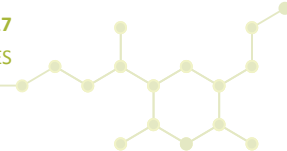


Elaborado - N. Barboza

Modificado - G. Medina

Revisado - A. Mangarelli, Jefe Sección Instrumental

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental



1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para calcular la concentración de los distintos metales en muestras donde se constató, mediante el procedimiento correspondiente, la existencia de efecto matriz.

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 balanzas (INE 06, INE 07)
- 2.6. Instructivo de uso de espectrofotómetro de Absorción Atómica SIMADZU AA-7000 (IN 104), con autosampler ASC-7000 (IN 105, INE 91)
- 2.7. Instructivo de uso de equipo de digestión CEM (INE 18)
- 2.8. Instructivo de uso de equipo de digestión Alton Para (INE 71)
- 2.9. Instructivo para preparación de agua destilada y uso del destilador (INE 28, INE 36).
- 2.10. Instructivo de uso de la centrífuga (INE 49).
- 2.11. Ruta de análisis (RIN 06, 07, 16 y/o 20)
- 2.12. Ruta de análisis (RIN 22)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. Para calcular la concentración de los diferentes metales, en muestras con efecto multiplicativo de matriz, se realiza una curva de fortificación. Los puntos de dicha curva serán las absorbancias de las muestras adicionadas, con diferentes cantidades conocidas de estándar, en función del volumen o cantidad conocida del estándar adicionado.

Nota 1: La presencia de interferencias multiplicativas en una muestra, se determina comparando las pendientes entre una curva de calibración preparada con estándares (sin interferencia), y la curva de la muestra adicionada. Si las pendientes son significativamente diferentes, según ensayo estadístico adecuado (Ver 14.2), se puede concluir que existe efecto matriz.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Usar lentes de seguridad, guantes y túnica.
- 4.2. Siempre que fuese necesario el agregado de ácido, realizarlo dentro de la campana.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. No aplica.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. No aplica.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Espectrofotómetro de Absorción Atómica SIMADZU AA-7000, con autosampler ASC-7000
- 7.2. Lámpara de cátodo hueco del metal correspondiente.
- 7.3. Balanza de resolución de 0,001 g (INE06 o INE07).
- 7.4. Micropipetas automáticas de volumen variable (entre 10 µL y 10 mL).
- 7.5. Tubos de plástico, con tapa, de 10 o 50 mL de capacidad.

Nota 2: Puede utilizarse material de vidrio aforado.

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 (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.

Nota 3: En el resto del presente documento se hará referencia a estos reactivos por su numeral o nombre.

Nota 4: Salvo que se especifique, deben 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. Evitar contaminación de la muestra durante la manipulación.
- 9.2. Todo el material de plástico y vidrio utilizado luego de lavado deberá enjuagarse por inmersión en una solución de HNO_3 al 5 % v/v durante al menos 12 horas, o un enjuague único con una solución HNO_3 al 20 % v/v. Luego se enjuagan tres veces con agua desionizada. Este material se mantiene identificado para tal fin.

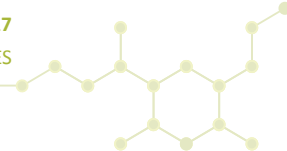
10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. No aplica.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

- 11.1. Pipetear alícuotas preestablecidas de la muestra digerida a medir, según lo observado en el análisis del metal correspondiente. El volumen seleccionado deberá permitir una lectura de absorbancia $< 0,8$ en la muestra fortificada con la mayor concentración. Colocar dichas alícuotas en los recipientes seleccionados para la realización del análisis. Por ejemplo, si se utilizan los tubos de 10 mL: colocar 1,00 mL; 2,00 mL; 3,00 mL o x mL de la muestra problema; exactamente la misma cantidad en todos los puntos de la curva, para que la dilución de la matriz sea la misma en todos los tubos.
- 11.2. Adicionar a cada recipiente un volumen determinado (μL o mL) de una solución estándar del metal correspondiente, comenzando con 0 mL agregados y de manera creciente. Los volúmenes seleccionados deben permitir que en la muestra fortificada con la mayor concentración se observe una lectura de absorbancia legible ($< 0,8 \text{ UA}$). Por ejemplo, si se utilizan los tubos de 10 mL, colocar 0,00 mL, 1,00 mL; 2,00 mL; 3,00 mL del estándar, etc.
- 11.3. Llevar a volumen los recipientes elegidos. Si la dilución se realiza en peso, todos los tubos deben pesar exactamente igual, o de utilizarse material aforado, que la dilución de la matriz afecte a todos los puntos de la curva por igual. El efecto matriz en todos los puntos de la curva debe ser el mismo.
- 11.4. Preparar al menos 6 puntos de la curva de calibración. Leer las absorbancias a la longitud de onda correspondiente para el metal a determinar. Ver procedimiento específico.

Nota 5: Se asume densidad de muestras acuosas de 1 g/mL . En caso contrario calcular como el volumen que descarga una pipeta calibrada, en g, sobre el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL). Corregir la toma de muestra y la toma final.



12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Graficar Absorbancia en función de los volúmenes de estándar agregado.

12.2. Determinar la ecuación de la curva.

$$A = pV_s + o$$

donde:

A: corresponde a las absorbancias en UA

p: corresponde a la pendiente de la curva

V_s : corresponde al volumen agregado de estándar (mL)

o: corresponde a la ordenada en el origen

Donde la pendiente (p) y la ordenada en el origen (o) vienen dadas por:

$$p = \frac{\epsilon b C_s}{V_t}$$

$$o = \frac{\epsilon b V_o C_A}{V_t}$$

donde:

ϵ : corresponde a la absorptividad molar en [L/(mol cm)]

b: corresponde a la longitud de la cubeta en cm

C_A : corresponde a la concentración de la muestra en (moles/L)

C_s : corresponde a la concentración del estándar en (moles/L)

V_o : corresponde al volumen de muestra usado en (L)

V_t : corresponde al volumen total o final de la dilución (L)

12.3. La abscisa en el origen es el valor V_s cuando la señal de absorbancia es cero, por lo que la abscisa en el origen es o/p y con esto se determina la concentración de la muestra problema.

O sea:

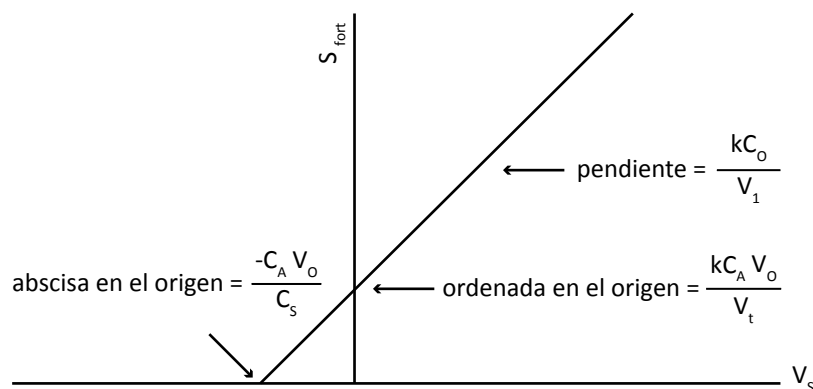
12.4. La abscisa en el origen es el valor V_s cuando la señal de absorbancia es cero, por lo que la abscisa en el origen es o/p y con esto se determina la concentración de la muestra problema.

O sea:

$$\frac{o}{p} = \frac{V_o C_A}{C_s} \quad \text{y} \quad C_A = \frac{o C_s}{p V_o}$$

pudiendo estar la concentración en unidades de mg/L y volumen en L, u otras unidades, siempre que sean compatibles entre sí.

Ejemplos de curvas de calibración para el método de adición de patrón



A) La señal se representa en función del volumen patrón añadido

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

13.1. **Control de precisión:** el r^2 de la curva, debe de ser mayor o igual a 0,99. De lo contrario repetir la operación.

14. BIBLIOGRAFÍA

14.1. SKOOG/LEARY. Análisis Instrumental, 4ª Edición, 1994. Sección 8D-2, pp 187-189.

14.2. MILLER/MILLER. Estadística y Quimiometría para Química Analítica, 4ª Edición, 2002.