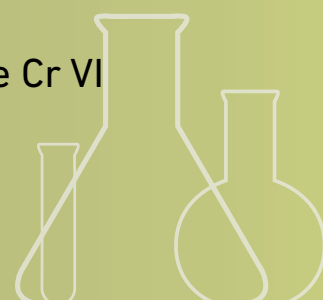


3281UY

Digestión de sólidos para la determinación de Cr VI



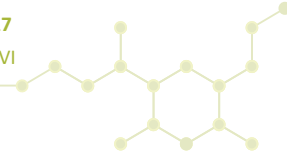
Elaborado - V. Muñoz

Modificado - No aplica

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 de Cr VI de suelos, lodos, sedimentos, y residuos sólidos para su posterior determinación mediante el procedimiento 3164UY.

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 pH en suelo y residuos”. (1016UY)
- 2.6. Procedimiento “Determinación de potencial oxido-reductor en matrices sólidas”. (1025UY)
- 2.7. Instructivo de uso de balanza de plato abierto (INE06)
- 2.8. Instructivo para preparación de agua destilada (INE36)
- 2.9. Instructivo para preparación de agua desionizada (INE28)
- 2.10. Instructivo de uso de baño con agitación (INE68)
- 2.11. Instructivo de uso de Analizador de iones (INE10)
- 2.12. Ruta de análisis (RIN 15)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. Mediante una digestión alcalina se solubilizan los compuestos de Cr VI, tanto los insolubles como los solubles en agua. El pH debe estar controlado para lo cual se usa un buffer de 0,5 M K_2HPO_4 /0,5 M KH_2PO_4 , se digiere a 90-95 °C durante 1 hora para disolver los compuestos de Cr VI. A este pH se previene la disolución de compuestos de Cr III y su posterior oxidación a Cr VI, mediante el agregado de Mg^{+2} en buffer fosfato.

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.
- 4.3. Cada reactivo debe ser considerado como un peligro potencial para la salud; la exposición a los mismos debe ser minimizada.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. El potencial redox y el pH de la muestra son determinantes para la existencia de Cr VI en la misma, es así que en muestras con alto poder reductor la fortificación con Cr VI no se recupera pues éste pasa a Cr III. Medir el pH y el potencial redox siguiendo los procedimientos establecidos y usar la gráfica que se anexa para determinar el poder reductor de la muestra.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar en bolsas de muestreo de plástico descartable. Refrigerar a ≤ 6 °C (> 0 °C). Analizar antes de 30 días y luego de digerido analizar antes de 7 días.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Baño de agua con agitación (IN309)
- 7.2. Recipientes de digestión: tubos de vidrio con tapa rosca o Erlenmeyers de 250 mL cubiertos con vidrio de reloj
- 7.3. Erlenmeyers de 1 L
- 7.4. Matraces de 1000 y 100 mL.
- 7.5. Balanza de resolución de 0,001 g.
- 7.6. Pipeta calibrada.
- 7.7. Filtros membrana de 0,45 μm de celulosa o policarbonato. Equipo de filtración o jeringas descartables.

- 7.8. Analizador de iones con electrodo de pH y electrodo combinado platino- electrodo de referencia (Orion 96-78).
- 7.9. Agitador magnético.
- 7.10. Tubos de plástico de 50 mL.
- 7.11. Termómetro.

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. Cloruro de magnesio $MgCl_2$ anhidro Nro. CAS 7786-30-3 (se puede usar hexahidrato teniéndolo en cuenta al momento de la toma).
- 8.4. Fosfato de potasio dibásico K_2HPO_4 Nro. CAS 7758-11-4
- 8.5. Fosfato de potasio monobásico KH_2PO_4 Nro. CAS 7778-77-0
- 8.6. Buffer fosfato: disolver 87,09 g de K_2HPO_4 PA y 68,04 g de K_2HPO_4 PA en 1 L de agua desionizada.
- 8.7. Cromato de plomo $PbCrO_4$ Nro. CAS 7758-97-6
- 8.8. Cloruro de sodio $NaOH$ Nro. CAS 1310-73-2
- 8.9. Carbonato de sodio anhidro Na_2CO_3 Nro. CAS 497-19-8
- 8.10. Solución de digestión: disolver 20,0 g \pm 0,05 g de $NaOH$ y 30,0 g \pm 0,05 g de Na_2CO_3 anhidro en 1 L de agua 8.2, preparar mensualmente. El pH debe ser mayor a 11,5.
- 8.11. Solución comercial de Cr VI o solución de Cr VI 1000 mg/L preparada de la siguiente manera: disolver 2,829 g de dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$ (Nro. CAS 7778-50-9) secado previamente en estufa a 105 °C con agua desionizada en matraz de 1000 mL.
- 8.12. Para fortificar preparar solución de Cr VI de 100 mg/L realizando una toma de 10 mL de la solución 8.11 y llevando a 100 mL con agua desionizada.
- 8.13. Ácido nítrico 65 % HNO_3 Nro. CAS 7697-37-2
- 8.14. Acido clorhídrico 37 % HCl Nro. CAS 7647-01-0
- 8.15. Solución para lavado de material: preparar una solución de ácido nítrico: ácido clorhídrico: agua en proporciones 1:2:9. Verificar que el ácido nítrico no tenga color amarillo, ya que dicho color indica la fotoreducción de NO_3^- a NO_2^- , el cual es un agente reductor de Cr VI.

Nota 1: 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

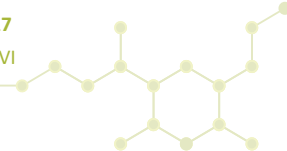
- 9.1. Todo el material de plástico y vidrio utilizado, luego de lavado, deberá enjuagarse por inmersión en una solución la solución 8.15 durante 12 horas. Este material se mantiene identificado para tal fin.
- 9.2. Manejar las muestras en las salas del laboratorio destinadas al tratamiento de muestras y análisis de metales (salas 106 - 107 - 108).

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. No aplica.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

- 11.1. Registrar en RIN 15 la masa del recipiente de digestión con su tapa.
- 11.2. Homogeneizar la muestra y realizar una toma de hasta 2,5 g. Registrar la toma de muestra en la planilla correspondiente. Fortificar una toma de muestra de cada matriz adicionando 1,0 mL de solución 8.12 (Cr VI soluble) o 2 veces la concentración estimada en la muestra (la mayor de estas opciones). A la otra toma, fortificarla adicionando de 10 a 20 mg del reactivo 8.7 (Cr VI insoluble).
- 11.3. Agregar 50 mL \pm 1 mL de solución 8.10, 400 mg de $MgCl_2$ anhidro o 850 mg del hexahidratado, y 0,5 mL de solución 8.6.



- 11.4. Realizar por lo menos un blanco de reactivos.
- 11.5. Cerrar los frascos, agitarlos vigorosamente durante 5 minutos.
- 11.6. Controlar que el agua en el baño esté a 90 – 95 °C. Colocar los frascos de digestión. Encender la agitación. Periódicamente agitarlos además manualmente. Controlar el nivel del agua del baño, en caso de ser necesario agregar agua caliente de manera de mantener la temperatura de la digestión.
- 11.7. Mantener los frascos a la temperatura indicada en el punto anterior durante una hora. Luego dejar enfriar los frascos hasta temperatura ambiente agitando periódicamente y pesarlos. Registrar el peso en la planilla correspondiente.
- 11.8. Medir la densidad de la solución pesando lo que descarga una pipeta calibrada.
- 11.9. Filtrar el digesto. Colocar el filtrado en tubo de plástico.
- 11.10. Mantener los tubos de plástico refrigerados a 4 °C ± 2 °C hasta su medida, momento en el cual se ajusta al pH que indique el procedimiento de determinación.
- 11.11. Si luego de la determinación no se cumple 13.1, medir el pH y el potencial redox de la muestra de acuerdo a lo especificado en el procedimiento 1025UY “Determinación de Potencial Oxido-Reductor en matrices líquidas y sólidas”. y el procedimiento 1016UY “Determinación de pH en suelos y residuos”. Si el valor de potencial (Eh) – pH se encuentra por debajo de la curva del par $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}(\text{OH})_3$ que se anexa (impresa del método 3060 A de la USEPA, pág.14). Esto indica que el suelo es reductor para Cr VI.

Determinación del % de sólidos en la muestra:

- 11.12. Pesar una placa de Petri y registrar el valor en la planilla correspondiente
- 11.13. Colocar aproximadamente 50 gramos de muestra húmeda en la placa. Registrar el peso en la planilla.
- 11.14. Llevar la placa a estufa a 105 °C durante una hora. Dejar enfriar, pesar y registrar el valor.
- 11.15. Repetir los pasos indicados en el punto anterior hasta que la diferencia en las masas sea no mayor a 0,2 – 0,3 mg. En cada ciclo registrar el peso correspondiente.

12. ANÁLISIS DE DATOS

- 12.1. Cálculo de masa de digesto:

$$M_f (\text{g}) = M_t - M_r - T$$

donde:

M_f (g): corresponde a la masa de digesto

M_d (g): corresponde a la masa final de digestión (medido en punto 11.7)

M_r (g): corresponde a la masa del recipiente de digestión (medida en punto 11.1)

T (g): corresponde a la toma de muestra húmeda (punto 11.2)

- 12.2. Cálculo de factor de corrección por humedad de la muestra:

$$F_h = \frac{M_s - M_p}{M_h - M_p}$$

donde:

F_h: corresponde al factor de corrección por humedad de la muestra, para obtener concentración en de Cr VI en mg/kg de muestra en base seca.

M_p: corresponde a la masa de placa de Petri (punto 11.12)

M_s: corresponde a la masa de placa + muestra luego del secado (11.12)

M_h: corresponde a la masa de placa + muestra antes del secado (11.13)

12.3. Cálculo de % de Recuperación para el caso de fortificar con Cr VI soluble (dicromato de potasio):

$$\% R = 100 \times (C_{mf} \times (m_{m1} + m_{fort}) - ((C_m \times m_{m1})/m_{fort})) \times 1E-6$$

donde:

C_{mf} : corresponde a la concentración de CrVI en el sólido fortificado (mg/kg)

m_{m1} : corresponde a la masa de muestra sólida utilizada en la digestión de la muestra fortificada (g)

m_{fort} : Concentración del estándar de fortificación (mg/L) x Volumen de estándar (L)

C_m : corresponde a la concentración de Cr VI en el sólido sin fortificar (mg/kg)

12.4. Cálculo de % Recuperación para el caso de fortificar con cromato de plomo:

$$\% R = 100 \times (C_{mf} \times (m_{m1} + m_{fort}) - ((C_m \times m_{m1})/(m_{fort} \times PA/PM))) \times 1E-6$$

donde:

C_{mf} : corresponde a la concentración de Cr VI en el sólido fortificado (mg/kg)

m_{m1} : corresponde a la masa de muestra sólida utilizada en la digestión de la muestra fortificada (g)

m_{fort} : corresponde a la masa de $PbCrO_4$ (g)

C_m : corresponde a la concentración de Cr VI en el sólido sin fortificar (mg/kg)

PA: corresponde al peso atómico de Cr VI (51,996 g/mol)

PM: corresponde al peso molecular $PbCrO_4$ (323,182 g/mol)

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

13.1. **Control de recuperación:** realizar al menos una fortificación en cada matriz. Control de recuperación con $PbCrO_4$ o $K_2Cr_2O_7$; la recuperación debe estar en el rango de 75 - 125 %.

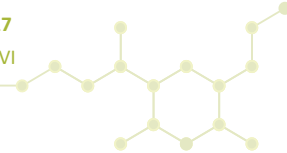
13.2. **Material de referencia:** en caso de contar con un material de referencia, la recuperación del valor de referencia debe estar entre el rango de 80 - 120 %.

13.3. **Control de la precisión:** realizar un duplicado en cada matriz. Verificar que la dispersión de los rangos normalizados sea menor al 20 %.

14. BIBLIOGRAFÍA

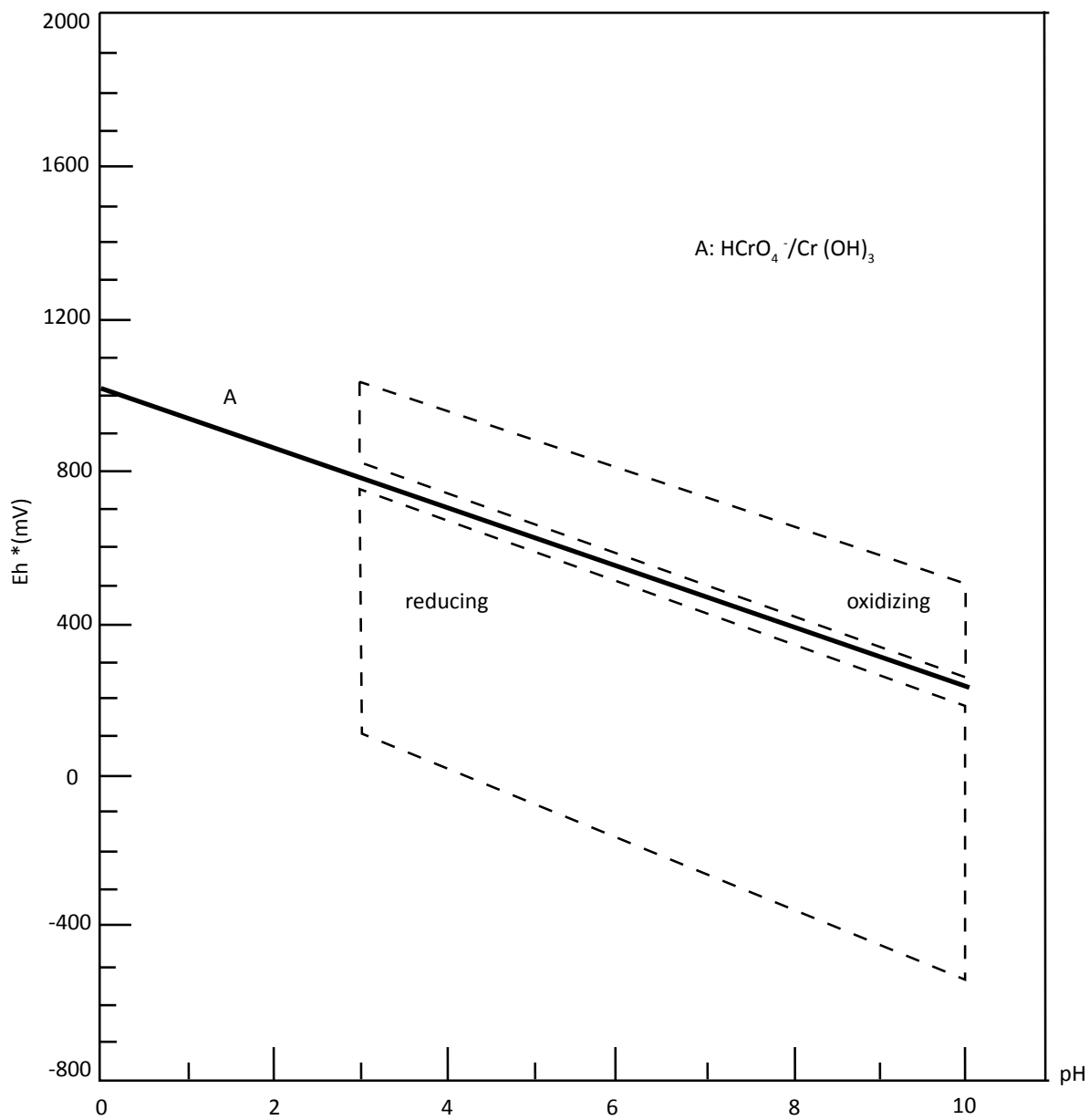
14.1. USEPA Method 3060A "Alkaline digestion for hexavalent chromium" SW 846, 1996.

14.2. USEPA Method 9045D "Soil and Waste pH" SW 846, 2004.



Anexo: Diagrama Potencial Redox/pH

The dashed lines define Eh-pH commonly in soils and sediments.



*Note the Eh values plotted on this diagram are corrected for the reference electrode voltage: 244 mV units must be added if a combination platinum electrode is used.