



## Análisis de metales pesados

Obtener resultados correctos en las mediciones es un requisito previo para no superar los valores límite, que siempre están especificados como **metales totales**. Los metales pesados, como el cobre, el níquel, el zinc, etc. pueden determinarse con rapidez y fiabilidad en muestras acuosas con la ayuda de las cubetas test LCK de Hach®. **Los factores de matriz** (p.ej. iones de interferencia, color, turbidez, etc.) pueden tener un impacto negativo en la medición y provocar la obtención de falsos resultados. Si la preparación de la muestra es inadecuada, los **agentes formadores de complejos** que se utilizan con frecuencia, como EDTA, NTA y ácido cítrico, pueden también provocar la obtención de resultados bajos sesgados, ya que unen los iones metálicos y por tanto inhiben la reacción de detección. En la práctica, es necesario realizar una **digestión de las muestras** antes de analizar los metales.

# Preparación de muestras esencial

La preparación de la muestra es esencial antes de realizar un análisis del contenido de metales total. Esto se debe a que la composición de las aguas residuales de los procesos técnicos individuales es a menudo desconocida. Los agentes formadores de complejos ocultos pueden ser introducidos por los aditivos de los baños, p.ej. en electrolitos, baños desengrasantes y baños de limpieza, por lo que la muestra tendrá que ser digerida antes de que pueda ser analizada. Se aplican consideraciones similares al agua turbia. El contenido de metal total no puede determinarse correctamente salvo que se homogeneice la muestra (para garantizar que los sólidos en suspensión están distribuidos con uniformidad) antes de que se digiera. La muestra no debe filtrarse bajo ninguna circunstancia, ya que pueden eliminarse los metales ligados a los sólidos.

En ese caso, el resultado de los análisis sería demasiado bajo. La situación varía cuando es necesario determinar los metales disueltos. En este caso, las muestras claras pueden ser analizadas de inmediato utilizando la cubeta test adecuada, mientras que las muestras que contienen turbidez o sólidos en suspensión pueden filtrarse utilizando el set de filtración por membrana LCW904 (1,2  $\mu\text{m}$ ) o LCW916 (0,45  $\mu\text{m}$ ) antes del análisis.

## Homogeneización

Las muestras turbias deben homogeneizarse antes del paso de digestión para garantizar que los contenidos están distribuidos con uniformidad antes del análisis de la muestra. De acuerdo con la norma DIN 38402-A30 de julio de 1998, la frecuencia del agitador magnético debe lograr que la profundidad del remolino de la superficie esté aproximadamente a un 10 % de la altura del líquido. El volumen de muestra adecuado debe ser pipeteado mientras continúa la agitación.



Crack Set LCW902 con ácido, agente oxidante y solución tampón.

## Ajuste del pH

El ajuste del pH antes y después de la digestión es especialmente importante para el análisis preciso de metales. El pH necesario inferior a 1 previo a la digestión se obtiene añadiendo el ácido sulfúrico que contiene el Crack Set. Si, en casos excepcionales, no se alcanza el valor correcto (p.ej. cuando la muestra tiene una capacidad amortiguadora alta), deberá añadirse ácido sulfúrico adicional. Tras la digestión, debe comprobarse el pH para garantizar que no se ha precipitado ningún hidróxido. En condiciones ideales, el pH debe encontrarse entre 2,5 y 5. Suele ser el caso tras añadir la solución tampón

del Crack Set. Si no se lograra ese pH, es posible añadir más ácido sulfúrico o más solución tampón (ambos presentes en el Crack Set) hasta que se obtenga el pH correcto.

## Digestión de la muestra con el Crack Set LCW902

El Crack Set es adecuado para la digestión del plomo, cadmio, hierro, cobre, níquel y zinc. Los metales pesados no disueltos y en complejos se disuelven por calentamiento en un entorno ácido en presencia de un agente oxidante (1 hora a 100 °C en un termostato LT200 o 15 minutos en un termostato de alta temperatura HT200S). Una comparación de los resultados obtenidos antes y después de la digestión muestra si la digestión es necesaria. Si la muestra digerida proporciona valores medidos más altos, los metales ligados están presentes en la muestra no digerida y no son accesibles para su análisis antes de realizar la digestión. En este caso, es esencial preparar la muestra con Crack Set antes de determinar el nivel total de metales.

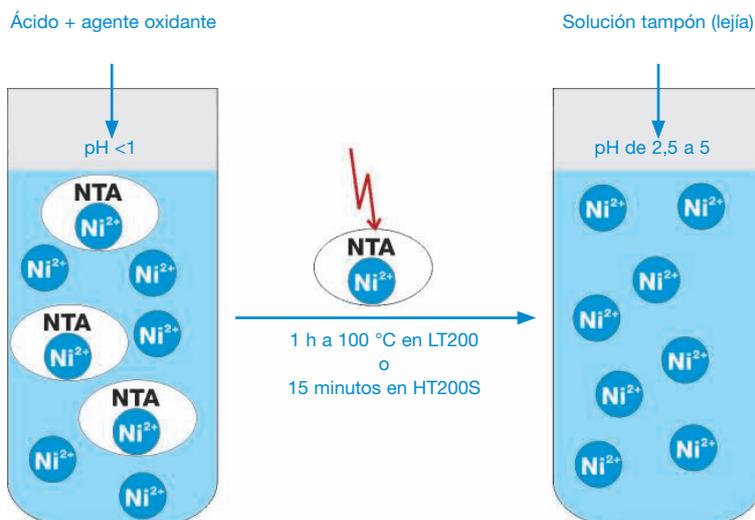


Fig. 1: Acción del Crack Set: Durante la digestión, el ácido y el agente oxidante disuelven los iones metálicos de los complejos.

### Acción del Crack Set

La Figura 1 muestra cómo actúa el Crack Set en una muestra de agua. En este ejemplo, los compuestos complejos de níquel son digeridos de forma oxidativa por calentamiento en un entorno ácido.

Los agentes formadores de complejos se rompen bajo las condiciones de la reacción y los iones metálicos pesados (en este caso de níquel) entran en la solución. Generalmente, también se eliminan así coloraciones y turbideces (hidróxidos de metales y carbonatos, y metales ligados a sólidos).

Generalmente, la preparación de la muestra con Crack Set LCW902 puede realizarse como se describe en el procedimiento de trabajo. En casos especiales, sin embargo, puede que el procedimiento deba ser corregido para adaptarse a la muestra y a su matriz (p.ej. muestras muy contaminadas o muestras con elevada capacidad amortiguadora).

### Capacidad de digestión mejorada: doble digestión

Si existen agentes reductores, compuestos orgánicos o una proporción alta de complejos metálicos, la cantidad de agente oxidante puede no ser suficiente para digerir la muestra por completo. Con solo diluir la muestra se reducen los factores de interferencia en la matriz al tiempo que se incrementa la capacidad de digestión. El aumento de la cantidad de agente oxidante mejora la capacidad de digestión. Esta variante es especialmente adecuada si existe una concentración baja de metales pesados, p.ej. si una mayor dilución redujera la concentración por debajo del límite inferior del rango de medición.

### Procedimiento de digestión doble

Deje que el tubo de reacción se enfríe ligeramente tras el primer periodo de digestión de 60 minutos en el LT200 o de 15 minutos en el HT200S. A continuación, añada el agente oxidante adicional (otras 2 minicucharadas del Crack Set). Caliente de nuevo durante 60 o 15 minutos en el termostato. Añadir el agente oxidante en dos pasos garantiza que el agente oxidante esté disponible en la solución de la muestra tras la primera digestión.

### Otras digestiones de muestras

Los reactivos para la digestión están incluidos en el paquete de cubeta test LCK313 para la determinación de cromo total. Solo si las muestras están muy contaminadas o contienen una proporción alta de agentes reductores, o si siguen turbias tras la digestión, debe realizarse la determinación de acuerdo con un procedimiento de análisis especial (LYW513).

También se realiza una digestión de la muestra para el análisis de plata total (LCW954).

### Resultados de gran exactitud gracias a comprobaciones de verosimilitud

La información sobre los factores de interferencia en la matriz de la muestra es especialmente importante para el análisis de metales pesados. La dilución de la muestra ha demostrado ser a menudo un método sencillo de eliminar interferencias. Por tanto, es aconsejable realizar test preliminares para aclarar si es necesario seguir un procedimiento de digestión doble y en qué proporción. La muestra debe diluirse para determinar la variante de digestión más apropiada.

### Dilución

Para realizar una comprobación de verosimilitud mediante dilución, la muestra se diluye con agua destilada o desionizada antes de realizar la digestión. Deben realizarse al menos dos digestiones con Crack Set a diferentes niveles de dilución, p.ej. 1:5 (2 mL de muestra + 8 mL de agua destilada) y 1:10 (1 mL de muestra + 9 mL de agua destilada) y la determinación posterior debe arrojar un resultado coincidente (verosímil). De forma natural, los resultados deben encontrarse dentro del rango de medición establecido. A bajas concentraciones de metales, añadir una sustancia a una muestra es una alternativa mejor.

### Adición

Mediante este proceso, se incorpora una concentración conocida del parámetro del análisis a la muestra antes de que se realice la digestión (solución de adición Addista) y después se evalúa la solución añadida utilizando la cubeta test adecuada (E1). Al mismo tiempo, se mide una muestra sin adicionar (E2). A continuación, se calcula la cantidad adicionada:  $A = E1 - E2/2$ . Si la cantidad adicionada está dentro del intervalo de confianza establecido (consulte la parte posterior del set Addista), la muestra no contiene sustancias interferentes y puede ser analizada sin realizar diluciones adicionales.



Fig. 2: Pasos de trabajo para determinar el contenido total de metales pesados y el contenido de metales pesados disueltos.

## Consejos prácticos

- Si las muestras tienen una capacidad amortiguadora alta, puede que tenga que añadir una solución ácida y amortiguadora en cantidades que difieren del procedimiento de trabajo (consulte Ajuste del pH).
- Es posible filtrar la muestra digerida para eliminar turbidez (set de filtración por membrana LCW904 o LCW916).
- Las coloraciones de la muestra digerida deben tenerse en cuenta determinando un valor de blanco de la muestra (consulte Hach Application "Valor del blanco específico para la muestra" DOC042.61.00280).
- Si una muestra está muy contaminada, es posible que los compuestos metálicos no estén lo suficientemente digeridos. En este caso, debe realizarse una digestión doble (consulte Capacidad de digestión mejorada).
- Si una muestra contiene una concentración alta de sales o una carga orgánica elevada, el enfriamiento rápido del tubo de reacción tras la digestión favorece la formación de pequeños cristales y previene la formación de precipitados voluminosos, que pueden encapsular los iones metálicos que deben ser analizados. Al final de la digestión, la muestra debe dejarse enfriar durante 5-10 minutos antes de neutralizarla y enfriarla en agua fría (precaución: lleve ropa protectora) o en un refrigerador. El líquido sobrenadante puede entonces decantarse o pipetarse para separarlo de los precipitados.
- Los tubos de reacción contaminados pueden provocar con facilidad la obtención de resultados muy sesgados. Especialmente en el rango de trazas, un recipiente de digestión limpio es un requisito previo para la obtención de resultados de análisis correctos. Limpie con un cepillo para frascos y aclare repetidamente con agua destilada. Los recipientes muy contaminados no deben utilizarse de nuevo.
- El tratamiento de aguas residuales con hidróxido de calcio incrementa la concentración de calcio en el agua. Esto interfiere con la determinación fotométrica de níquel (turbidez), cromo (VI) (también turbidez) y cadmio (reacción con un color no deseado). En este caso, debe utilizarse el set para separación de calcio LCW903 (Cr, Cd) o Application A 128 (Ni). Este último describe cómo la incorporación de citrato puede evitar turbidez no deseada cuando se está determinando el níquel.



Autor: Petra Pütz Dipl.-Ing. Chemie,  
Productos de laboratorio de aplicación de Hach

## Servicios Hach



Llámenos para realizar un pedido, ampliar información o para solicitar asesoramiento.



Apoyo in situ mediante nuestro servicio de asistencia técnica y red comercial.



Seminarios y talleres: formación avanzada e intercambio de experiencias para situaciones analíticas prácticas.



Aseguramiento de la calidad, con soluciones patrón, chequeo de los instrumentos y soluciones de referencia.



Funcionamiento fiable de todos los instrumentos mediante un servicio de carácter flexible y contratos de mantenimiento.



**www.hach.com**

Actualizada y segura, con información y tienda on-line.

## Bibliografía

Procedimientos de trabajo para el Crack Set y las cubetas test para plomo, cadmio, hierro, cobre, níquel, zinc y estaño

Descripción del artículo "Análisis operativo en la industria de los metales", DOC062.52.00273