

MEDICIÓN DE ARSÉNICO EN SUELO

Faviola A. Solís González, Edith Valle Moya, Griselda Rivera Sánchez, María del Rocío Arvizu Torres
 Centro Nacional de Metrología, Dirección de Análisis Inorgánico
 km 4.5 a carretera a los Cués, Mpio. El Marqués, Querétaro.
 Teléfono (442) 211 0500/asolis@cenam.mx

Resumen: El arsénico un elemento contaminante en el suelo y otros compartimentos ambientales y altamente tóxicos en la salud humana. Se presentan los métodos de medición de arsénico en muestras de suelo industrial, comparándose tres técnicas analíticas de medición.

1. INTRODUCCIÓN

Preocupados por la regulación nacional e internacional, que genera necesidades en el control de la contaminación [1], en este trabajo se expone los métodos de medición de As, en suelo industrial. Los cuales fueron utilizados para la asignación del valor certificado en un nuevo material de referencia y participación en una comparación internacional del marco del Grupo de Trabajo de Análisis Inorgánico (IAWG) del CCQM-BIPM.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la validación de los métodos de medición de As, se utilizó el material de referencia SRM-2711a "Suelo de Montana II".

2.1. Instrumentación

Horno de microondas MARS 6 CEM; Espectrómetro de absorción atómica con generador de hidruros (EAA-GH), AA-200 Perkin Elmer; Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), Optima 8300 Perkin Elmer; Espectrometría de masas de sector magnético con plasma acoplado inductivamente (ICP-SFMS), Element 2 Thermo Finnigan.

2.2. Materiales de referencia y reactivos

Material de referencia certificado de 10 mg/mL de arsénico SRM 3103; Material de referencia certificado de Suelo de Montana II SRM-2711a. Disolución de 1 000 mg/L de Ge y 1 000 mg/L de Ga. Reactivos: ácido clorhídrico, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, ácido fluorhídrico, borohidruro de sodio, hidróxido de sodio, yoduro de potasio y ácido ascórbico.

2.3. Digestión de muestras

Digestión ácida asistida por microondas con 0.5 g de muestra y una mezcla ácida de 10 mL de HCl, 4 mL de HNO₃, 2 mL de H₂O₂ y 2 mL HF.

2.4 Métodos de calibración y cuantificación de As

2.4.1. Calibración con material de referencia certificado externo

Método diseñado para muestras de matriz natural compleja, donde hay interferencias de matriz. Evaluando el recobro, con la adición de material de referencia (AE), en las siguientes ecuaciones: [2]

$$w_{As,suelo} = (w_{As_x} - w_{bco}) \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{m_4}{m_3} \cdot \frac{m_6}{m_5} \cdot f_{recobro} \quad (1)$$

$$w_{As_x} = \frac{\alpha(\lambda) - a}{b} \quad (2)$$

donde w_{Asx} es la fracción de masa de As medido en la curva de calibración, $f_{recobro}$ factor de recobro, w_{bco} fracción de masa de As en la muestra blanco, m_{1-6} masa de muestra suelo; en la ecuación 2 $\alpha(\lambda)$ es la absorbancia detectada, a es la ordena y b la pendiente ambos de la curva de calibración.

2.4.2 Calibración con material de referencia interno con adición de material de referencia certificado

Método de calibración basado en dos principios: la medición de la relación de la señal (I_{EI}) del MRC interno adicionado (EI) a la muestra y la señal en intensidad mensurando (I_{As}) presente en la muestra, empleando la ecuación 3. [3, 4]

$$w_{(As,x)} = \left\{ \frac{\left(\frac{R_{by}}{R_{b(y+s)} - R_{by}} \right) \cdot \left(\frac{m_s \cdot w_{As} \cdot m_{d1}}{m_{x1}} \right) - w_{bco}}{m_x \cdot w_{H2O}} \right\} \quad (3)$$

donde $w_{(As,x)}$ es la fracción de masa de As en la muestra, R_{by} relación de la intensidad del elemento de interés con respecto a la intensidad del EI sin adición de AE, $R_{b(y+s)}$ relación de la intensidad del elemento de interés con respecto a la intensidad del EI con adición de AE, m_s masa de alícuota de la disolución del AE adicionado, w_{As} fracción de masa de As en la disolución de la mezcla con adición de AE, m_{d1} masa de aforo de disolución final, m_{x1} masa de alícuota de la muestra en la disolución final, w_{bco}

fracción de masa de As en la muestra blanco, m_x masa de muestra y $w_{(H_2O)}$ fracción de masa de agua.

3. RESULTADOS

3.1 Digestión de muestras

Se obtuvo una digestión completa.

3.2 Cuantificación de la fracción de masa de As

En la tabla 1 y figura 1 se presentan los valores de la fracción de masa de As en $\mu\text{g/g}$.

Tabla 1. Fracción de masa de As en suelo.

Técnica	Método de calibración	$w_{(B)}$ $\mu\text{g/g}$	$[U(y)]$
EAA-GH	CE+AE	77.8	3.8
ICP-AES	EI+AE	78.23	3.2
ICP-SFMS		77.7	2.7

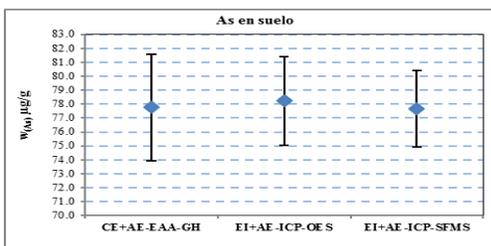


Fig. 1. Fracción de masa de As en cada una de las técnicas analíticas medidas.

Los resultados obtenidos en el material de referencia, SRM-2711a, con valor certificado de (107.0 ± 5.0) mg/kg se presenta a continuación:

Tabla 2. Fracción de masa de As en SRM-2711a

Técnica	Método de calibración	$w_{(B)}$ $\mu\text{g/g}$	$[U(y)]$
EAA-GH	CE+AE	104.71	2.43
ICP-AES	EI+AE	108.89	2.11
ICP-SFMS		103.14	0.55
VALOR CERTIFICADO		107.0	5.0

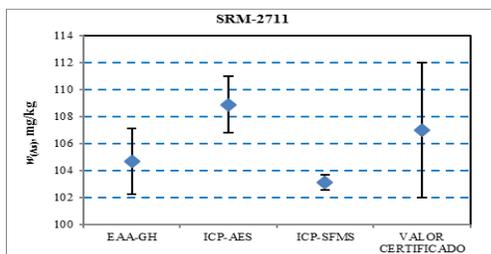


Fig. 2. Fracción de masa en SRM-2711a.

Los resultados de los valores de $w(As)$ en el suelo industrial en las tres técnicas analíticas son consistentes. La incertidumbre es mejor para el método EI+AE-ICP-SFMS, por lo que fue el valor

que participó en la comparación de IAWG-CCQM (BIPM) de As en suelo.

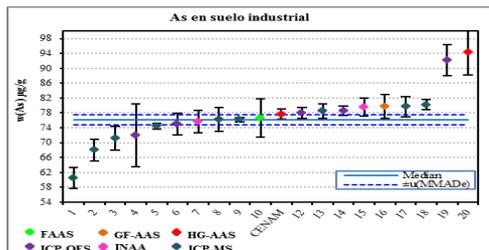


Fig. 3. Resultados comparación del IAWG-CCQM del BIPM.

En la figura 3 se muestran los resultados de la comparación internacional entre institutos de metrología de diversos países. El valor de CENAM es satisfactorio, por lo que los métodos desarrollados son validados con el nivel de incertidumbre requerido para certificar el candidato a material de referencia.

4. CONCLUSIONES

Los métodos de medición desarrollados para As en suelo industrial, son consistentes para certificar un material de referencia de suelo industrial. Los resultados en cada técnica/método de medición, comparados con el valor certificado del SRM-2711a y con los resultados de la comparación internacional, queda demostrado la capacidad de medición en CENAM para As en matriz de suelo empleando técnicas espectrométricas.

REFERENCIAS

- [1] NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.
- [2] Marc L. Salit et al., (2001); Single-Element Solution Comparisons with a High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method. Anal. Chem 73, 4821-4829.
- [3] Stephen L. R. Ellisona and Michael Thompson (2008); Standard additions: myth and reality; Analyst, 133, 992-997.
- [4] Marc L. Salit and Gregory C. Turk (1998); A drift Correction Procedure; Analytical Chemistry Vol 70, No. 15.
- [5] Hauswaldt, A. et al., Uncertainty of standard addition experiments: A novel approach to include the uncertainty associated with the standard in the model equation; Springer Verlag 2011.