

## ALTERNATIVA ALS MÈTODES TRADICIONALS PER A L'ANÀLISI DE METALLS PESANTS AL SÒL

M. T. Pinent<sup>1</sup>

### RESUM

Es fa un estudi de l'extracció dels metalls pesants del sòl —Cr, Cu, Hg, Ni, Pb i Zn— mitjançant digestió amb un únic àcid fort —HNO<sub>3</sub>— en un microones amb vasos tancats. La mostra de sòl utilitzada és un material de referència amb valors certificats per al contingut total en metalls pesants, i valors indicatius per al contingut en metalls pesants solubles en aigua règia. Es comprova que el procés utilitzat és traçable al material de referència per al contingut en metalls pesants solubles en aigua règia.

PARAULES CLAU: àcid nítric, aigua règia, extracció de metalls pesants, materials de referència.

### RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la extracción de los metales pesados del suelo —Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn— mediante digestión con un único ácido fuerte —HNO<sub>3</sub>—, en un microondas con recipientes cerrados. La muestra de

suelo utilizada es un material de referencia con valores certificados para el contenido total en metales pesados, y valores indicativos para el contenido en metales pesados solubles en agua regia. Se comprueba que el procedimiento utilizado es trazable al material de referencia, para el contenido en metales pesados solubles en agua regia.

PALABRAS CLAVE: ácido nítrico, agua regia, extracción de metales pesados, materiales de referencia.

### ABSTRACT

The extraction of soil heavy metals —Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn— with a single strong acid, HNO<sub>3</sub>, in a microwave digester with closed vessels was studied. The soil sample used was a reference material with certified values of total heavy metal content and indicative soluble content values in aqua regia. It was shown that the procedure applied is traceable to the reference material for the indicative soluble content values in aqua regia.

KEY WORDS: nitric acid, aqua regia, heavy metal extraction, reference materials.

1. Laboratori d'Anàlisi i Fertilitat de Sòls (LAF). Par-tida Setsambs, s/n. 25222 Sidamon.

## 1. INTRODUCCIÓ

L'estudi del contingut de metalls pesants al sòl ens proporciona un punt de partida en el coneixement dels components del sòl, respecte als canvis que s'hi han produït com a conseqüència de la contaminació, lixiviació, absorció per part de les plantes i manipulació agrícola.

Tanmateix, serveix per valorar la disponibilitat d'un sòl d'incorporar llocs de depuradora com a adob, a causa de la gran quantitat de llocs de depuradora que es produeixen anualment i al problema que suposa la seva disposició final.

En la CEE (DOCE, 1986), i posteriorment publicat en el BOE (1990), s'han elaborat unes normatives que assenyalen els nivells màxims de metalls pesants que hi pot haver en un sòl destinat al cultiu, i les quantitats màximes de metalls pesants que es poden afegir en un sòl per any.

Alguns dels metalls pesants no tenen cap funció essencial en la nutrició de les plantes, i a més ha estat provada la seva toxicitat en animals i humans. És el cas del cadmi, plom i mercuri. Altres metalls pesants tenen un paper essencial ja sigui en la nutrició de les plantes o bé en el metabolisme animal i/o humà. És el cas del crom, níquel, coure i zinc; si bé un excés d'aquests micronutrients pot provocar problemes de toxicitat.

L'objectiu d'un laboratori d'anàlisi del tipus LAF és poder oferir un servei de guia a l'agricultor, però sense obli-

dar de maximitzar la producció. El que interessa és produir amb eficiència, és a dir, obtenir uns resultats analítics de qualitat, en el mínim temps possible i amb un mínim de costos.

Amb aquesta finalitat s'han modificat mètodes analítics existents. En l'anàlisi de metalls pesants al sòl, tres són els aspectes clau en el sistema de preparació de la mostra: tipus d'àcid/barreges d'àcids utilitzats, temps de digestió de la mostra i pèrdua d'elements volàtils.

En la taula I es presenten els avantatges i desavantatges d'alguns dels àcids o barreges d'àcids que s'han vingut utilitzant (Alloway, 1990).

**TAULA I.** Avantatges i desavantatges dels àcids utilitzats en la digestió, descrits en la bibliografia

Àcids més utilitzats	Avantatges	Desavantatges
HF HF + HNO <sub>3</sub> + ... HF + HClO <sub>4</sub> + ...	Dissolució total de la matriu (silicats) Extracció total	Ataca el vidre. Perillós de maneig.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + ...	—	Formació de sulfats insolubles. No total extracció.
HClO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> HClO <sub>4</sub> + ...	—	Perill d'explosió. Possibles pèrdues de Cr. No total extracció.
Aigua règia	Senzill de maneig. Existència de materials de referència.	No total extracció.

El mètode tradicional de digestió, que consisteix a escalfar els àcids en una placa calefactora, requereix atenció per evitar que la mostra salti o s'evapori per sequedat, i pot trigar hores o dies. A més, la temperatura de reacció està limitada a la del punt d'ebullició de la barreja a pressió atmosfèrica. Tanmateix, es produeixen pèrdues d'elements volàtils (Hg).

#### **Laboratori d'Anàlisi i Fertilitat de Sòls (LAF)**

La rendibilitat de l'explotació agrícola depèn d'un bon coneixement del medi on es desenvolupen les plantes. Per a millorar el rendiment fa falta informació de qualitat.

LAF és un laboratori independent i fiable, de nova creació, amb els mitjans més avançats; necessari per a una agricultura competitiva i rendible. Les anàlisis permeten obtenir un diagnòstic de problemes, millor planificació de cultius, estalvi de despeses; en resum: un augment de rendibilitat.

Els serveis oferts són anàlisis de sòls, fulles i aigües de reg amb el corresponent consell d'adobat, i serveis d'anàlisis mediambientals: contaminació de sòls (metalls pesants), residus orgànics d'origen industrial (fangs). Cadascuna d'aquestes anàlisis està formada per un conjunt de determinacions dels paràmetres definitoris de l'estat. Així, per exemple, una anàlisi de sòls està formada per proves de pH, conductivitat elèctrica, matèria orgànica, fòsfor assimilable, potassi i magnesi assimilables, carbonat càlcic...

## **2. DESCRIPCIÓ DE L'EXPERIÈNCIA**

Molts laboratoris utilitzen el mètode d'extracció amb aigua règia per avaluar el contingut de metalls pesants al sòl, ja que els resultats que s'obtenen s'apropen molt al contingut total, i s'evita la utilització de l'àcid fluorhídric. Comparant continguts totals en metalls pesants i continguts solubles en aigua règia, s'observa que la digestió amb aigua règia extreu entre un 70 % i un 95 % del contingut total dels set metalls pesants (Alloway, 1990).

Un dels objectius d'aquest estudi ha estat verificar que els resultats obtinguts utilitzant només un tipus d'àcid i senzill de maneig —HNO<sub>3</sub>— són comparables als que s'obtidrien utilitzant l'aigua règia. L'altre canvi que s'ha dut a terme respecte al mètode tradicional de digestió de la mostra ha estat la utilització d'un nou sistema de preparació de la mostra que ens permeti una ràpida digestió d'aquesta mostra (menys d'una hora), evitant al mateix temps les pèrdues de metalls per volatilització.

Una de les formes de verificar un procés analític és mitjançant els materials de referència certificats. La mostra de referència s'ha d'assemblar a les mostres problema quant a matriu i concentració. S'analitza la mostra de referència seguint el mateix procediment analític que la mostra problema. Si no hi ha diferències estadísticament significatives entre la mitjana certificada i la mitjana obtinguda al laboratori, treballant en condicions de reproduïbilitat, podem afirmar que el nostre procediment condueix a valors exactes i, per tant, es consideraran exactes els resultats d'analitzar

les mostres problema amb el mateix procediment que hem avaluat (Colinet *et al.*, 1983).

### 3. MATERIAL I MÈTODES

S'ha utilitzat un material de referència amb valors certificats en el contingut total en metalls pesants, i valors indicatius en el contingut en metalls pesants solubles en aigua règia. Aquest material s'ha adquirit al Community Bureau of Reference de Brussel·les, amb número d'identificació 141, i es tracta d'un sòl calcari de textura franca.

Per efectuar la preparació de la mostra, s'ha utilitzat el sistema de digestió per microones. S'utilitza un aparell CEM MDS-2000, dotat de vasos de tefló, amb una capacitat per a dotze vasos. Per a la lectura de l'extracte obtingut després de la digestió, és necessari un espectrofotòmetre d'absorció atòmica. També s'utilitza un equip instrumental PERKIN-ELMER 2100.

#### Preparació de la mostra

Es pesa 1 gram de mostra polvoritzada en un dels vasos de digestió. S'afe-

geixen 5 ml de HNO<sub>3</sub> (c) i 5 ml d'aigua desionitzada. Es posa al microones durant 30 minuts a 120 psi de pressió. La solució obtinguda s'enrasa en un matràs aforat de 25 ml. Posteriorment es filtra i s'analitza.

### 4. RESULTATS

Els metalls pesants objecte d'aquest estudi són els següents: Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg.

Es compara la mitjana aritmètica  $x_R$  del conjunt de set mesures repetitives realitzades al laboratori, amb el valor vertader  $x_r$  assignat per l'organització que proporciona el material de referència. El valor vertader  $x_r$  correspon al valor de les concentracions dels diferents metalls pesants solubles en aigua règia. En el cas del mercuri el valor vertader  $x_r$  correspon al valor certificat en contingut total.

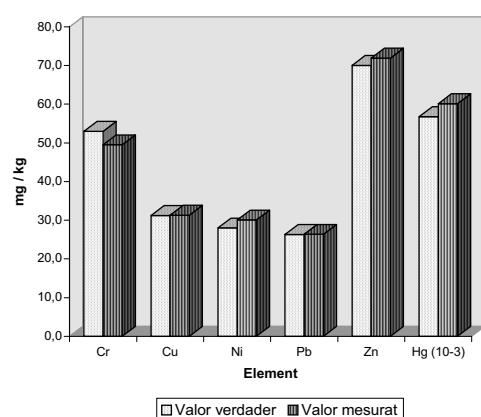
Per saber si la diferència entre  $x_r$  i  $x_R$  és deguda a errors sistemàtics, o són només errors aleatoris, s'aplica el test estadístic t de Student.

En la taula II es presenten les mitjanes aritmètiques obtingudes per cadascun dels sis metalls pesants en analitzar el material de referència certificat. S'ob-

TAULA II. Anàlisis del material de referència

Element	Longitud d'ona (nm)	Valor vertader (mg/kg)	Valor obtingut (mg/kg)
Cr	357,9	53,0 ± 18,0	49,5 ± 18,4
Cu	324,8	31,2 ± 4,60	31,3 ± 4,86
Ni	232,0	28,0 ± 9,80	30,1 ± 10,6
Pb	283,3	26,3 ± 11,6	26,4 ± 11,7
Zn	213,9	70,0 ± 22,0	71,9 ± 22,2
Hg	253,7	(56,8 ± 11,2) * 10 <sup>-3</sup>	(60,1 ± 11,9) * 10 <sup>-3</sup>
Cd	228,8	0,30 ± 0,26	-

**FIG. 1.** Comparació entre el valor vertader  $x_r$  i el valor mesurat  $x_R$



serva que, per cada element, no hi ha diferències estadísticament significatives entre  $x_r$  i  $x_R$ ; per tant, no s'han detectat errors sistemàtics en l'anàlisi del material de referència amb la metodologia utilitzada, amb un grau de confiança del 95 %.

En la figura 1 es mostra la relació entre el valor vertader  $x_r$  i el valor obtingut al laboratori  $x_R$  per cadascun dels sis metalls pesants. El cadmi no ha estat objecte d'aquest estudi ja que, tenint en compte les condicions experimentals i el límit de detecció de l'equip d'absorció atòmica, no podem quantificar per sota de 2 mg/kg.

En la taula III es presenten els límits de detecció i quantificació dels set metalls pesants en l'equip d'absorció atòmica.

## 5. DISCUSSIÓ I CONCLUSIONS

La utilització d'un digestor microones ens ha permès reduir un 90 % el

**TAULA III.** Límits de detecció i quantificació

Element	Longitud d'ona (nm)	Límit de detecció (mg/l)	Límit de quantificació (mg/l)
Cadmi	228,8	0,016	0,079
Crom	357,9	0,015	0,077
Coure	324,8	0,015	0,077
Níquel	232,0	0,041	0,205
Plom	283,3	0,050	0,250
Zinc	213,9	0,006	0,029
Mercuri	253,7	1,00E-04	5,02E-04

temps de digestió respecte a l'utilitzat en el mètode tradicional. També el fet de fer servir vasos tancats evita la possible pèrdua de metalls per volatilització. Tanmateix, l'ús d'un únic àcid, l'àcid nítric, suposa un estalvi econòmic en reactius del 50 % respecte a l'ús d'aigua règia.

## BIBLIOGRAFIA

- ALLOWAY, B. J. (1990). *Heavy metals in soils*. Glasgow i Londres: Blackie and Son Ltd. 339 p.
- COLINET, E.; GONSKA, H.; GRIEPINK, B.; MUNTAU, B. (1983). «The certification of the contents of cadmium, copper, mercury, lead and zinc in a calcareous loam soil». *BCR information*. Brussel·les: Commission of the European Communities, «Directiva del Consell». *Diari Oficial de les Comunitats Europees*. 86/278/CEE (12 juny 1986). L181/6-L181/12.
- «Real Decreto 1310/1990». *Boletín Oficial del Estado*, núm. 262 (29 octubre 1990).
- ISO/DIS 11466. *Soil quality: Extraction of trace metals soluble in aqua re-*