



*Universidad Nacional Autónoma
de México*

FACULTAD DE QUIMICA

**Estudio Monográfico para la Determinación de
Arsénico, Cadmio, Cobalto, Cobre, Cromo,
Plomo y Zinc en Pescados por el Método
de Absorción Atómica**

MONOGRAFIA

Que para Obtener el Título de:

Q U I M I C O

Presenta:

KATHLEEN FABIAN MARTINEZ FAVREAU



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS 1979
LAB. M.T.
ABO. 213
PRONA
PRES.



Jurado asignado originalmente según el tema:

PRESIDENTE	<u>Quím. Carlos Romo Medrano</u>
VOCAL	<u>Quím. Jorge A. Campos Robles</u>
SECRETARIO	<u>Quím. Roberto Contreras Reyes</u>
1er SUPLENTE	<u>Quím. Francisco Serrano Meneses</u>
2do SUPLENTE	<u>Quím. Benjamín Ortiz Mendoza</u>

Sitio donde se desarrolló el tema:

FACULTAD DE QUIMICA U. N. A. M.

Nombre completo y firma del sustentante:

Kathleen Fabián Martínez Favreau

Nombre completo y firma del asesor:

Carlos Romo Medrano

A mis Padres.

Por el amor y los sacrificios
que a través de una vida ejemplar
me han brindado.

A ellos con gratitud.

A mis hermanos.

Por su gran cariño y
confianza.

A mis sobrinos.

Tatiana, Enrique, Pablo,
Miguel y Carla Margarita
con especial cariño.

A Margarita y Enrique.

Por su ayuda y
apoyo incondicional.

Al Dr. Enrique Gómez Cárdenas.
Gracias.

Mi sincero agradecimiento
al maestro Carlos Romo
Medrano por su valiosa
ayuda en la realización
de este trabajo.

I N D I C E

	PAG
I INTRODUCCION	1
✓ II GENERALIDADES	2
III METODOS	19
IV RESULTADOS	78
V CONCLUSIONES	128
VI BIBLIOGRAFIA	129

I INTRODUCCION

La finalidad del presente trabajo es poner de manifiesto el uso de la Espectroscopia de Absorción Atómica en la determinación de algunos elementos inorgánicos en material orgánico (pescados y mariscos) .

Esto nos da lugar a técnicas de análisis las cuales involucran la destrucción de la materia orgánica, ya sea por procesos de Oxidación Húmeda o Seca . Las ventajas de la oxidación húmeda son el de conservar un sistema líquido el cual reduce la pérdida por volatilización y la rápida oxidación de la muestra, como es el caso del mercurio y arsénico . Las desventajas son de que hay un incremento en la contaminación ocasionada por las grandes cantidades de reactivo utilizado, el tiempo requerido y la complejidad del diseño, la cual depende de la muestra .

Las ventajas de la oxidación seca están en: la carencia de reactivos añadidos, junto con la simplicidad del método. Por el proceso de oxidación seca podemos determinar fácilmente zinc, cobre, fierro, etc , siendo las desventajas para este método la pérdida de muestra por volatilización y por la retención de estos metales sobre la superficie de los matraces de reacción empleada a altas temperaturas.

II GENERALIDADES

(En los países más desarrollados e industrializados ha despertado gran interés el estudio de la contaminación de los alimentos por elementos (metálicos) traza. Dichas investigaciones requieren de métodos de análisis capaces de medir bajos niveles de una amplia variedad de metales y metaloides en diferentes substratos orgánicos (alimentos y plantas animales y vegetales). Muchos elementos se encuentran presentes en los tejidos, los cuales están en o por debajo del límite de detección de los métodos de análisis más accesibles y por lo tanto se conocen como elementos trazas. En nuestros días, con el uso de avanzadas técnicas instrumentales, los límites de detección han disminuido notablemente y la mayoría de los elementos pueden ser medidos con mayor exactitud y precisión. Que son más que adecuados para el estudio e interpretación de factores toxicológicos.) El término de "elemento traza" se refiere a los elementos que ocurren en el nivel o bajo el nivel de miligramos por kilogramo (partes por millón), los cuales pueden ejercer alguna influencia en la Bioquímica animal o vegetal y en la función celular.

Elementos Esenciales y No Esenciales.-

Asimismo, no es posible hacer una clara distinción entre elementos tóxicos y esenciales, ya que todos los metales probablemente son tóxicos si se ingieren en cantidades suficientes. En algunos casos, como por ejemplo, el selenio o flúor en el hombre y cobre en carnero, el margen entre toxicidad y deficiencia es muy pequeño. De cualquier manera, es muy usual diferenciar (o hacer una diferencia) entre aquellos elementos los cuales se conocen o consideran como esenciales para la vida animal (humana) y aquellas que despliegan severos efectos tóxicos en niveles sumamente bajos y que no tienen una función conocida en los organismos vivos. Hasta ahora son 14 los elementos que se cree son esenciales para la vida animal, a saber; fierro, yodo, cobre, zinc, manganeso, cobalto, molibdeno, selenio, cromo, níquel, estaño, silicio, flúor y vanadio.

Los elementos que se conocen como tóxicos a muy bajos niveles de toma y de los cuales no se conocen síntomas de deficiencia son por ejemplo: arsénico, antimonio, plomo, cadmio y mercurio. Para algunos elementos los efectos son acumulativos.

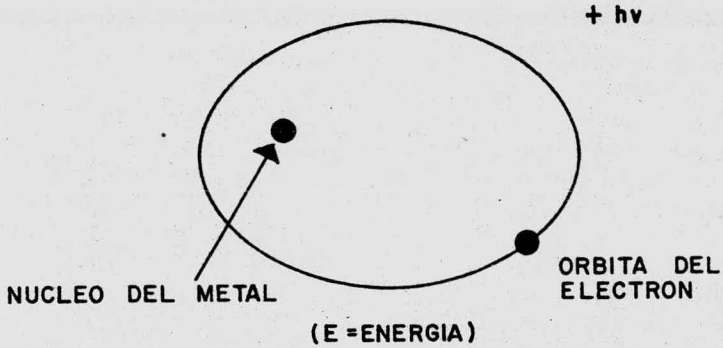
Los elementos tóxicos se encuentran presentes en los alimentos para mayor o menor alcance como contaminantes, resultados del incremento en la industrialización y la asociada contaminación de la biosfera.)

Espectroscopia de Absorción Atómica

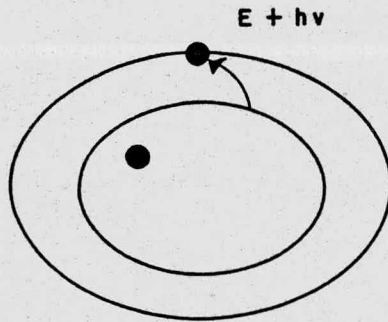
fundamento

(La espectroscopia de absorción atómica es el estudio de la absorción de energía radiante por átomos. Como proceso analítico incluye la conversión a átomos de elementos combinados y la absorción de radiación por éstos.) *y lo det. libro valle*

La energía radiante absorbida es en forma de estrechas líneas de absorción generalmente en las regiones del espectro visible y ultravioleta. Durante su absorción se excitan los electrones de la valencia externa. Existe una relación entre absorción atómica y espectroscopia de emisión. Esta relación se encuentra ilustrada en la Fig. 1, la cual muestra un átomo y fotón no excitado. La formación del átomo en estado basal más un fotón de un átomo excitado son las bases de la espectrografía de emisión, y el proceso reversible constituye las bases de la espectroscopia de absorción atómica.



EMISION ↑ | ↓ ABSORCION



PASO DEL ELECTRON A UN NIVEL DE ENERGIA MAS ELEVADO.

$$E + hv = \text{ENERGIA}$$

FIG. I RELACION ENTRE ABSORCION ATOMICA Y ESPECTROSCOPIA DE EMISION ATOMICA.

Esta simple relación nos revela el sólido efecto de las variables en el sistema, por ejemplo, cualquier cambio que incremente la población total de átomos obtenida en una muestra, aumentará las señales de emisión y absorción.

Un examen de la relación matemática de emisión y absorción nos da un concepto más fundamental entre ambos campos. La intensidad S de una línea de emisión termal está dada por:

$$S = \frac{N_2 E}{\tau} = \frac{N_1 E}{\tau} \frac{g_1}{g_2} e^{-E/kT}$$

$$E = h\nu$$

donde

S = intensidad de la línea de emisión

N_2 = número de átomos excitados

N_1 = número de átomos no excitados

τ = tiempo de vida de un átomo excitado

E = energía de excitación

g_1/g_2 = probabilidad a priori de la relación de átomos en estado basal y estado excitado

T = temperatura

k = distribución de Boltzman

h = constante de planck

ν = frecuencia de la línea de emisión = c/λ

c = velocidad de la luz

λ = longitud de onda de la línea de emisión o excitación de la longitud de onda

Se observa que la intensidad de la línea de emisión es proporcional al número de átomos excitados. Así como también para

un número de átomos dado, el número de átomos excitados está en función de la temperatura T y de la frecuencia de la línea de emisión . Con un incremento en T , habrá un correspondiente incremento en el número de átomos excitados. Para una temperatura constante la energía (E) requerida para la excitación es incrementada, hay disminución en N_2 y de aquí una disminución en la intensidad de emisión.

Ventajas de la Espectroscopía de Absorción Atómica

A.- Sensibilidad

El procedimiento es sumamente sensible, muchos elementos pueden ser determinados en el nivel o bajo el nivel de partes por millón. A este respecto es el mínimo competitivo con cualquier otro procedimiento analítico empleado en análisis elemental.

B.- Exactitud y Precisión

Con ayuda de curvas de calibración se puede obtener elevada precisión y exactitud. La tarea de hacer curvas de calibración valederas es mucho más fácil que en otros procesos analíticos, ya que la señal de absorción está considerada libre de interferencias. El tedioso proceso de compensación para posibles compuestos que interfieran ha sido reducido. Se pueden hacer sin dificultad alguna soluciones standards representativas.

C.- Algunas Interferencias

Comunmente se encuentran dos tipos de interferencias; químicas y de espectro.

Interferencias de Espectro Directo, es la absorción de un material diferente al del elemento muestra, ya que los metales absorben a longitudes de onda bien definidas y sobre bandas muy angostas, la interferencia por absorción de átomos por otros elementos es muy rara.

Un segundo tipo de interferencias por espectro surge de la absorción de señales luminosas por moléculas o fragmentos de moléculas en la trayectoria óptica. Esto es particularmente aparente cuando se emplea una flama como atomizador.

Las interferencias químicas surgen de la dificultad de producir átomos metálicos neutros a partir de los compuestos metálicos o de los iones en la muestra original. La facilidad de este paso es afectado por el anion, combinado con el elemento muestra, por ejemplo, el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, es más difícil de romper que el CaCl_2 . Se han obtenido progresos en la eliminación de este problema, empleando EDTA o cualquier otro compuesto orgánico acomplejante.

Desventajas de la Espectroscopía de Absorción Atómica

A.- Aplicación Limitada

Cerca de 45 elementos (excluyendo a las tierras raras), han sido detectados por este método. No se han desarrollado métodos para detectar no metales y alguno que otro metaloide. En algunos casos esto se debe a que sus líneas de absorción se encuentran en el ultravioleta vacío y el equipo empleado en nuestros días, abierto a la atmósfera y que emplea atomizadores de flama, no puede ser empleado en esta región espectral.

B.- Atomizadores de Flama: Formación de Oxidos

Los equipos comerciales emplean atomizadores de flama, los cuales para algunas muestras son satisfactorias, pero está limitado a muestras líquidas. Además de que algunos metales forman óxidos estables en la flama, resultando una seria pérdida en la población de átomos neutros con la correspondiente pérdida de sensibilidad.

C.- Análisis Simultáneo

Por ahora el análisis simultáneo de varios metales en una sola muestra no es posible, en una gran mayoría de equipos.

EQUIPO

El equipo de absorción atómica consta de: fuente de energía radiante, celda muestra, monocromador y detector. La figura 2 nos muestra un diagrama esquemático del equipo.

En un instrumento de un solo haz una estable fuente de energía radiante atraviesa el atomizador y cae en el monocromador. La luz con la longitud de onda adecuada es primeramente separada por el monocromador de otra radiación de la fuente de emisión y luego cae sobre el detector.

La potencia del detector es amplificada y registrada en un sistema de lectura. Cualquier absorción de la muestra es medida como la diferencia entre la intensidad de radiación no absorbida I_0 y la intensidad de radiación después de la absorción I . Si se emplea un instrumento de doble haz, se mide la relación I/I_0 .

FUENTE DE RADIACION

A.- Cátodo Hueco.-

La figura 3 muestra un diagrama de cátodo hueco, basado en el diseño de Jones y Walsh; se aplica un voltaje entre el ánodo y el cátodo. Los átomos de gas (He o Ar) son cargados por el ánodo y que bombardean el cátodo, aquí chocan en la superficie metálica, desalojando átomos metálicos excitados a la atmósfera. Los átomos excitados emiten luz de longitudes de onda característicos del metal. Los áto-

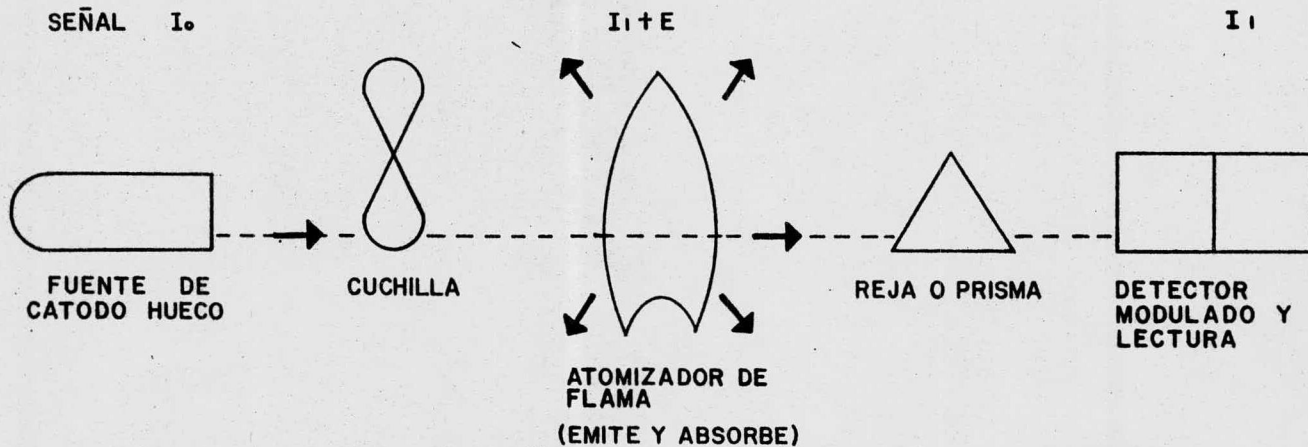


FIG. 2 DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN APARATO DE ABSORCION ATOMICA DE UN SOLO HAZ.

mos residuales no excitados formando una nube y se esparcen hacia las otras paredes del cátodo hueco o bien hacia las paredes de vidrio del cátodo hueco.

Esta nube de átomos neutros es perjudicial para el funcionamiento de la fuente, particularmente si el cátodo se encuentra caliente. En este caso el ancho de la línea espectral de la radiación emitida será extendida por el efecto Doppler. De cualquier manera la nube del átomo frío reabsorberá algo de esta energía antes de que emerja del tubo. El resultado neto es una disminución en la señal de intensidad. Además la pérdida de energía está en el centro del rango de la longitud de onda, esto es; la energía más útil. La figura 3 nos muestra un diagrama de cátodo hueco sellado.

Cátodo Hueco Multielemento.-

Massman, (Instrumentek 71 225 1963] Butler y Stasheim (Pittsburgh Conference of Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, March), han construido lámparas multi-elemento presionando varios metales juntos para formar un cátodo. La estabilidad del cátodo fué mejorada, acomodando los anillos metálicos en orden de volatilidad y eligiendo una óptima corriente de operación.

La Perkin-Elmer Corp. fabrica un cátodo de una mezcla de cobre, cromo, cobalto, fierro, manganeso y níquel. Los metales pulverizados fueron presionados juntos empleando técnicas de pulverización metalúrgicas.

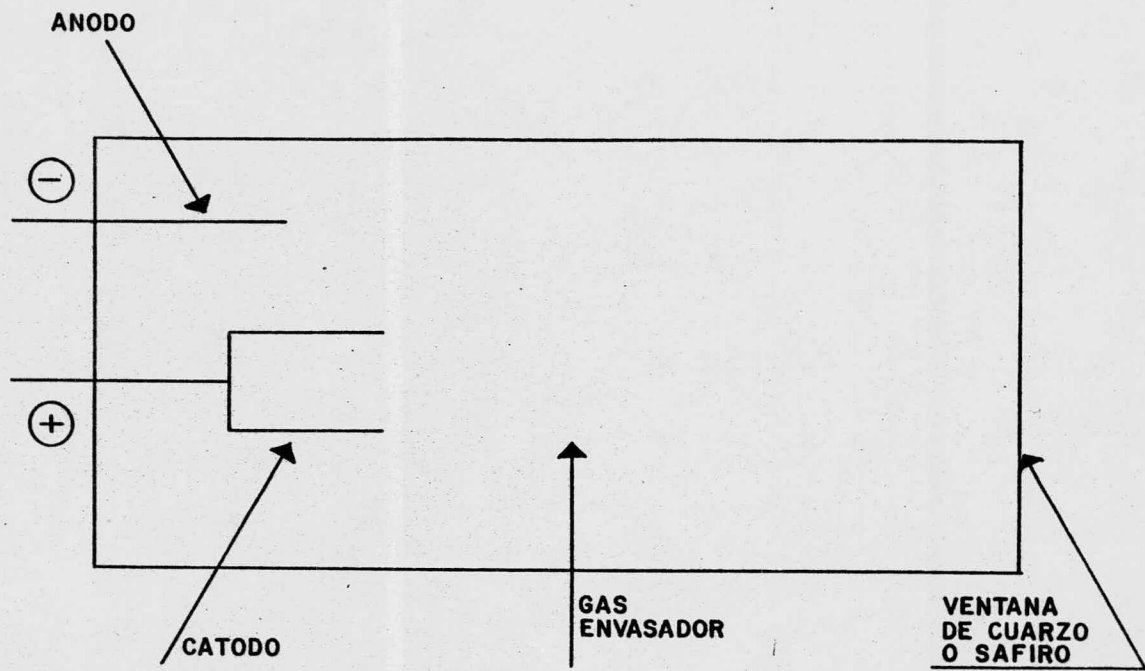


FIG. 3 DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN CATODO HUECO SELLADO

Lámparas de Descarga.

Estas se emplean generalmente para algunos metales volátiles tales como mercurio y arsénico.

Fuentes de Radiación Continua.

Se han empleado con buen éxito fuentes continuas tales como las lámparas de hidrógeno. Cooke (L.S.U. Intern. Symp. Modern Methods of Analytical Chemistry, 1961), observó que la señal de absorción fué baja, pero estable. La elevada estabilidad permitió un incremento en la amplificación compensando la pérdida por señal de absorción.

Fuentes de Radiación de Emisión de la Flama.-

Como herramienta cualitativa se ha empleado la flama con buen éxito. Una flama empleada como en el caso del fotómetro de flama se encuentra localizado en el aparato de absorción atómica en la posición correcta de la fuente. Una solución del metal de interés es aspirada en la flama, llevándose a cabo la emisión. Las líneas emitidas incluyen las líneas más importantes que se originan en el estado basal del átomo. Estas líneas son las que se absorben en la espectroscopía de absorción atómica.

MUESTREO SIN FLAMA

Algunos investigadores han considerado el mérito de producir un vapor atómico sin usar o emplear una flama. Se han interesado en esta posibilidad por varias razones: las interferencias residuales de

la absorción atómica son resultado de la flama química, la formación de óxidos metálicos en la flama hacen a ciertos elementos difíciles de poder determinarse y desde luego, muchas muestras se encuentran en estado sólido. Las determinaciones en la flama requieren que la muestra esté en solución. Despecho de las posibilidades han aparecido pocos trabajos en la literatura.

1.- Cámara de Aspersion.-

Gatehouse y Walsh han reportado experimentos preliminares ejecutados en un proyecto de cátodo hueco desmontable, en el cual podrían insertarse las muestras metálicas. El vapor de la muestra fué espurriado dentro del cilindro abierto y de manera convencional se determinó la absorción. La cámara fué purgada a presión reducida con un gas inerte. Por este método se pudieron identificar problemas tales como: falta de reproductibilidad, espurriación parcial de metales más volátiles en ciertas aleaciones, etc.

2.- Horno de L'vov.-

Para disociar compuestos al estado atómico, se puede emplear un horno con temperatura elevada purgado con un gas inerte. L'vov, desarrolló un pequeño horno de grafito cilíndrico que se opera en una atmósfera de argón. No existe la tendencia a formar compuestos refractarios, ya que la muestra es hervida dentro de una atmósfera libre de oxígeno. Por lo tanto, se encontró una muy elevada sensibilidad para muchos de los elementos no accesibles por absorción atómica, in-

cluyendo estos a Al, Ti, V, etc. No se encontraron interferencias aniónicas en la determinación de los metales alcalinoterros, en contraste con los métodos de flama. El instrumento está limitado al rango del espectro visible.

3.- Técnica de la Lámpara de Destello.-

Nelson y Kuebler han desarrollado un método en el cual, muestras finamente divididas (o separadas) son destello-calentadas por el pulso de una luz de una lámpara de descarga condensada. Por esta técnica, un fuerte pulso de energía es acoplado relativamente a la muestra. Esto lo posibilita a (1) aislar a la muestra, del propósito de calentarla, (2) intercambiar muestras fácilmente y (3) por purgación proveerlo de una atmósfera inerte.

4.- Muestreo Laser.-

Si un sólido es irradiado por un rayo enfocado de un laser energético, el calor generado por la absorción de la luz volatilizará una porción del sólido. Si esto se hace debajo del rayo del espectrofotómetro de absorción atómica, se podrá medir la concentración del metal en el vapor sobre el rayo del laser. En espectroscopía de emisión ha sido empleado extensamente, generalmente añadiendo un par de electrones que son chispeados através de la nube de vapor para excitar la nube metálica a emisión. En absorción atómica, el vapor por sí solo es medido, por lo tanto los electrones auxiliares no son necesarios.

5.- Fuentes de Plasma.-

Greenfield, Jones y Berry (Analyst, 89 713 1964) y Wendt y Fassel (Anal. Chem., 38 337 1966), han demostrado que un plasma de inducción puede proporcionar una vapor atómico de casi todos los compuestos refractarios ya que la temperatura electrónica puede alcanzar 16,000°K. Wendt y Fassel nebulizaron una solución con un generador ultrasónico, empleando argón para conducir el rocío al plasma.

En una aplicación específica de absorción atómica se ha demostrado que A 1, Nb, Re, Ti, W, Y y V pueden ser medidos con una sensibilidad ($\mu\text{g/ml}$ por 1% de absorción) similar a la obtenida con la flama de acetileno-óxido nitroso. El rango de consumo fué solo de 0.12 ml/min., el cual fué probablemente muy similar a la cantidad de muestra que realmente alcanzó la flama cuando se empleó el quemador premix. Como se podría esperar las interferencias químicas ocasionadas por el fósforo y aluminio en la determinación de calcio no estuvieron presentes en el plasma.

6.- Propulsor de Atomización Sólido.-

Una manera muy efectiva de convertir las muestras sólidas a vapor atómico ha sido propuesta por Venghiattis (Atomic Absorption Newsletter 6 19 1967). Una porción del sólido pulverizado es mezclada con un polvo de propulsión sólida y la mezcla es incinerada debajo del rayo del espectrofotómetro de absorción atómica. El propul-

sor que es una mezcla sólida del combustible y oxidante, quema y vaporiza la muestra mezcla con ella. La muestra de vapor pasa a través del rayo del espectrofotómetro proporcionando la señal de absorción característica. Los standards son materiales de un patrón similar previamente analizados o son una solución añadida a la mezcla del propulsor y quemada después de disecada.

III METODOS

DETERMINACION DE ARSENICO

Material.-

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica, equipado con un Corrector de Fondo de Deuterio.
- b) Lámpara de Descarga de Arsénico, sin electrodos
- c) Un Generador de Hidruro
- d) Horno de Grafito
- e) Quemador de 3 ranuras

Reactivos.-

Todos los reactivos deben de ser Grado Analítico y bajos en contenido de Arsénico.

- a) Solución Standard de Trióxido de Arsénico.- Disolver 0.1320 g de As_2O_3 (secado a $105^{\circ}C$) en 1 ml de NaOH IN y aforar a 100 ml con HCL IN.
- b) Solución Standard de Pentóxido de Arsénico.- Disolver 0.1534 g de As_2O_5 (secado a $105^{\circ}C$) en 1 ml de NaOH IN y aforar a 100 ml con HCL IN.
- c) Solución Standard de Acido Cacodílico.- Disolver 0.1840 g de $(CH_3)_2 AsO_2H$ (secado a $105^{\circ}C$) en H_2SO_4 IN y aforar a 100 ml.

La solución de Niquel se prepara mediante la adición de 2 ml de HNO_3 concentrado y 944 mg de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, aforados a 100 ml con agua destilada. La concentración final de la solución es de 2 mg Ni^{++} /ml de la solución total en 2% de ácido nítrico (W/V).

Compuestos arseno-orgánicas.- (extracto de pescados).

Una mezcla de compuestos arseno-orgánicos, acuosa e impura se extrae de Rodaballo (pseudopleuronectes americanas). El extracto se diluye a concentraciones moderadas con agua destilada.

A.- Determinación de Arsénico por el Método del Hidruro.

El procedimiento de Fernández y Manning, empleado para la generación de arsina, es el siguiente:

- 1) Pipeteé al matraz generador 20 ml de la muestra, la cual contiene de 0.04 a $2\mu\text{g}$ de arsénico.
- 2) Añada ácido clorhídrico de tal manera que cuando la solución se lleve a un volumen de 40 ml sea 4N. afore a 40 ml con agua desionizada, añada 1 ml de la solución de yoduro de potasio al 15% (W/v) y mezcle bien.
- 3) Añada 1 ml de solución de cloruro estañoso al 20% (W/v) preparada en ácido clorhídrico 8 N), mezcle bien y deje reposar la solución varios minutos antes de iniciar el análisis.
- 4) Conecte el matraz generador al aparato colector con el flujo de argón subsidiario conectado al matraz.
- 5) Añada 1.5 g de zinc metálico, malla 20 (grado reactivo) por un lado del cuello del matraz generador e inmediatamente enganche el globo colector al matraz. Deje que la reacción continúe por 4 ó 5 minutos, para asegurar la liberación de todo el arsénico presente.
- 6) Gire 90° la llave de 4 pasos, permitiendo que el argón subsidiario fluya através del matraz y lleve el arsina reunido al quemador. Registre la señal de absorción.

- 7) Después de registrada la señal y que la pluma haya regresado a la línea de base, gire la llave nuevamente a la posición de conexión. (Diagrama 1)
- 8) Los standards se analizan empleando el mismo procedimiento. Para la calibración de la curva standard prepare soluciones que contengan 25, 50, 75 y 100 μ g/litro de arsénico. Pipeteé 20 ml de cada solución a matraces de separación y proceda como ya se describió (pasos 2-7).

El ácido clorhídrico, con la adición de yoduro de potasio y cloruro estanoico deberá ser analizado para determinar el reactivo blanco.

B.- Determinación de Arsénico empleando un Horno de Grafito.

El arsénico se determina empleando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, equipado con Corrector de Fondo de Deuterio y una lámpara de descarga de arsénico sin electrodos. Se emplea el siguiente proyecto: Se seca a 130°C durante 30 segundos, se calienta a 630°C por 35 segundos y se atomiza a 2385°C por 13 segundos. Para cada determinación se emplean 10 y 25 μ l de solución de nitrato de níquel, conteniendo 2 mg de Ni^{++} /ml. Todas las muestras se inyectan en el Horno de Grafito con pipetas Eppendorf. (Tabla 1)

Las figuras 1 y 2, muestran al arsénico en el Horno de Grafito en presencia de Ni^{++} . Cada punto en la curva es el resultado promedio de 3 determinaciones.

La figura 3, muestra la concentración de arsénico en extracto de pescado, determinada con el Horno de Grafito, con y sin digestión ácida.

DETERMINACIONES DE CADMIO

METODO I.

Material.-

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica.- Equipado con un quemador de una sola ranura (slot) capaz de operar con flama de aire-acetileno, lectura de concentración digital o una hoja de registro de 10 mv capaz de operar con una longitud de onda de 228.8 nm.
- b) Vasos para calcinación.- Vasos (Pyrex o de Cuarzo) de 150-200 ml y vidrios de reloj para cubrirlos.
- c) Mufla con temperatura controlable de 200-600°C, con una variación de $\leq 10^\circ\text{C}$.

Reactivos.-

- (a) Acido Nítrico.- Bidestilado.
- (b) Acido Sulfúrico Diluido.- al 15%.
- (c) Acetato de n-Butil (BuOAc).- grado espectro.
- (d) Pirrolidin carboditioato de amonio (APCD).- al 1% (w/v). Disolver 200 g en 200 ml de agua, remover el ácido libre insoluble y otras impurezas mediante 2 ó 3 extracciones con 10 ml de acetato de n-Butil (preparar a diario la cantidad que se vaya a utilizar y manténgase en refrigeración).
- (e) Buffer de citrato.- citrato de sodio 1.2 M y ácido cítrico y 176.4 g de citrato de sodio en 500 ml de agua (procurando emplear citrato de sodio de la más alta pureza). Si se sospecha de contaminación por Pb o Cd, purificar la solución buffer mediante extracción con APCD (Pirrolidin carboditioato de amonio).

- (f) Solución Indicadora Verde Bromocresol.- 0.1% (W/v) transferir a un matraz volumétrico de 100 ml, 0.100 g de verde bromocresol, sal de Na y aforar a volumen (100 ml) con agua.
- (g) Solución ~~de~~ Patrón de Cadmio.- 1000 μ g/ml. Disolver 1 g de metal puro (99.9%) de cadmio en la mínima cantidad de HCL (1 + 1) y afore a 1 L con HCL al 1%.

Calcinación.-

Pesar 10 g de la muestra en un vaso o crisol de calcinación, añada 20 ml de H_2SO_4 al 15% y agite con una varilla de vidrio. Prepare por duplicado reactivos blancos por cada diez muestras, incluyendo las de ácido sulfúrico, agua adicional y HNO_3 empleados en la calcinación. Trabaje (o maneje) los reactivos blancos de la misma manera que las muestras. Cubra las muestras con vidrios de reloj y seque (H_2SO_4) a 105°C en una estufa baño maría o bien bajo una lámpara de infrarrojo. Coloque las muestras ya secas en una mufla fría, calibre la mufla a 200°C y mantenga esta temperatura por 1 hr. al cabo de este tiempo incremente la temperatura a 300°C en incrementos de 50°/hr Mantenga la temperatura de 300°C por espacio de 2 hrs y luego elevando la temperatura en incrementos de 50°C/hr suba la temperatura hasta -- 475°C, manteniendo esta temperatura durante 16 hrs.

Deje enfriar los residuos a temperatura ambiente (El carbón combustible que se indica mediante cenizas negras son removidas por tratamiento con ácido nítrico). Humedezca el residuo con una mínima cantidad de agua y añada 1 ml de HNO_3 , seque sobre una parrilla caliente incrementando gradualmente la temperatura hasta obtener cenizas

blancas. Deje enfriar los residuos a temperatura ambiente y si es necesario repita el tratamiento con HNO_3 .

Disuelva el residuo ya seco y frío añadiendo al vaso 1 ml de HNO_3 y 10 ml de agua, favoreciendo la disolución por calentamiento de las muestras sobre una parrilla caliente (quedando residuos insolubles).

Transfiera cuantitativamente a un matraz volumétrico de 100 ml el residuo y la solución, añada nuevamente al vaso de calcinación 1 ml de HNO_3 y 10 ml de agua y transfíeralo al matraz. Lave en repetidas ocasiones con agua el vaso y transfiera los lavados al matraz volumétrico de 100 ml aforando a volumen con agua.

Técnica de Aspiración Directa

Soluciones Standard.-

Para preparar las soluciones standard con que se va a trabajar, diluya apropiadamente cada solución patrón con HNO_3 al 1% para fijar las concentraciones del elemento en la solución muestra y consistente en prevenir la desviación de la absorbancia del standard para mejor linealidad, que para el Cd es aproximadamente 2. Prepare el reactivo blanco y 6 diferentes standards para el elemento que se va a determinar (Cd). Prepare las soluciones standards de manera que sean HNO_3 al 2%.

Determinación.-

Emplear flama de aire-acetileno (azul oxidante) y velocidades, de flujo de gas recomendadas por el fabricante. Ajuste el espectrofotómetro de absorción atómica, para una señal máxima de 228.8 nm. Aspire en la flama la muestra y las soluciones standard, así como también los blancos, y registre las absorbancias. Si fuera necesario diluya la solución muestra de manera que la absorbancia se encuentra en la región lineal de las medidas. Mantenga mediante dilución, la concentración ácida. Corrija todas las absorbancias de los standards y de las muestras, substrayendo con absorbancias blanco apropiadas. Prepare la curva standard, graficando absorbancia contra concentración del standard ($\mu\text{g/ml}$) y optimizando por mínimos cuadrados. Determine la concentración del elemento en $\mu\text{g/ml}$ de la curva standard, empleando la absorbancia neta de la muestra.

Si las concentraciones de Cd son muy bajas para poder ser determinadas por el procedimiento anterior utilice el proceso de extracción dado a continuación:

Técnica de Pre-extracción

Soluciones Standard

Para preparar las soluciones standard con que se va a trabajar diluya adecuadamente cada solución patrón con HNO_3 al 1%. Los standards son preparados empleando matraces volumétricos de 100 ml,

conteniendo 50 ml de HNO_3 al 2%, con concentraciones basadas en la extracción del elemento, en 5 ml de BuOAc ($\mu\text{g/ml}$ de BuOAc).

Extracción

Pipetee 50 ml de cada solución muestra y muestra de reactivo blanco, en diferentes matraces volumétricos de 100 ml. Maneje cada solución muestra pipeteada y prepare los standards como a continuación se explica: Añada de 2 a 3 gotas de indicador verde bromocresol (la solución deberá ser amarilla), ajuste el pH por la adición gota a gota de NH_4OH hasta un vire azul-verdoso (pH 5.4). Inmediatamente añada 5 ml de solución de APCD y agite. Pipetee al matraz 5 ml de BuOAc , tape y agite 60 segundos, dejando que las capas se separen, añada cuidadosamente; agua por un lado del matraz para llevar la capa orgánica hasta el cuello del matraz.

Determinación

Emplear flama de aire-acetileno (azul oxidante) y velocidades de flujo de gas recomendadas por el fabricante. Ajuste el instrumento a condiciones óptimas previamente determinadas para la aspiración del solvente orgánico (3 a 5 ml/min.), empleando la línea de 228.8 nm. Ajuste la flama para absorbancia máxima de Cd, cheque el punto cero con BuOAc . Aspire los extractos de las soluciones muestras y standard lavando entre medidas con BuOAc y registrando cada una de las absorbancias. Prepare la curva standard graficando absorbancia contra concentración de standard en $\mu\text{g Pb/ml}$ de BuOAc y optimizando por mínimos cuadrados. Determine la concentración del ele-

mento en μ g/ml BuOAc de la curva standard, empleando la absorbancia neta de la muestra (Tablas 2, 3 y 4)

Cálculos.-

Calcule la concentración ppm (μ g/g) de los elementos en la muestra, empleando las siguientes ecuaciones:

Directo:

$$\text{Elemento ppm} = \frac{(\mu \text{ g elemento/ml de la curva}) \times D}{w}$$

Después de extraer (Cd)

$$\text{Elemento ppm} = \frac{(\mu \text{ g elemento/ml de BuOAc de la curva}) \times 5 \text{ ml} \times 2}{w}$$

De donde:

w = g de la muestra y

D = 100 ml, si la muestra no fue diluida, y si fué diluida, D = (volfinal) / (vol de la alcuota / 100 ml)

METODO II.

Principios (Observaciones)

La digestión de la muestra se hace con HNO_3 , H_2SO_4 y H_2O_2 , todos los metales, después de haber verificado un pH de 9, son extraídos de la solución con ditizona en CHCl_3 . El cadmio se remueve separando la solución de CHCl_3 con HCL diluido, y se determina por espectrofotometría de absorción atómica a 228.8 nm.

Material:

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica
- b) Lámpara de Cadmio de cátodo hueco
- c) Quemador con flama de aire-acetileno
- d) Longitud de onda 228.8 nm.
- e) Rango de 0-2.0 $\mu\text{g/ml}$

Reactivos:

- a) Acido Nítrico.- Bajos en Pb y Cd. (G. Frederick Smith Chemical Co., No. 63)
- b) Peróxido de Hidrógeno.- al 50%
- c) Acido Cítrico.- Monohidratado, en finos cristales
- d) Indicador Azul de Timol.- Pulverise en un mortero de ágata 0.1 g de indicador azul de timol, diluya con 4.3 ml de NaOH 0.05 N y afore a 200 ml con agua.

- e) Soluciones de Ditizona.- (1) Solución Concentrada.- 1mg/ml. Preparar 200 ml de ditizona en cloroformo (2) Solución diluida.- 0.2 mg/ml.- Diluir la solución concentrada 1 + 4 con cloroformo (prepare al momento de usarse).
- f) Soluciones Standard de Cadmio.- (1) Solución Patrón.- 1.0 mg/ml.- Disolver 1000 g de Cadmio (con una pureza del 99.9%) en 165 ml de HCL y aforar a 1 litro con agua destilada. (2) Solución Intermediaria.- 10 μ g/ml Diluir 10 ml de la solución stock con HCL 2N y aforar a 1 L. Prepare justo antes de usar (3) Soluciones de Trabajo.- Diluir 0, 1, 5, 10 y 20 ml de la solución intermediaria con 100 ml de HCL 2N (0, 0.1, 0.5, 1.0 y 2.0 μ g Cd/ml).

Digestión

Pesar en un vaso de 1.5 L 50 g de muestra, añada perlas de ebullición y cubra con un vidrio de reloj, añada cuidadosamente 25 ml de ácido nítrico, cubra y para iniciar la reacción, caliente suavemente en la flama. Cuando la reacción haya cedido, añada 25 ml de HNO₃ y caliente nuevamente, continúe así, hasta que hayan sido añadidos 100 ml de HNO₃ (teniendo suma precaución, se pueden añadir en una sola vez los 100 ml de HNO₃, dejando reposar a temperatura ambiente durante 16 hrs.) Calentar hasta que hayan sido desprendidos todos los vapores de NO, enfriando con agua controle la espuma excesiva. Solo algunos materiales grasos y celulares permanecen insolubles.

Para remover cualquier grasa visible en la solución caliente, proceda como a continuación: enfríe el vaso con hielo picado y decante la solución clara acuosa de los aceites y sólidos coagulados, através de un lienzo de lana en un vaso de 1.0 litros. Añada 100 ml de agua

al vaso (de 1.5 litros) que contiene el material graso, caliente, agite vigorosamente para lavar la grasa enfrie y filtre como en el caso anterior. Lave el embudo y el lienzo con aproximadamente 20 ml de H_2O .

Añada a la muestra, 20 ml de H_2SO_4 y diluya con 300 ml de H_2O , sobre la flama evapore hasta que se inicia la carbonización, una vez que la carbonización sea general añada 1 ml de H_2O_2 al 50%. Deje que la reacción se calme antes de añadir la siguiente porción de oxidante, nunca se añade más de 1 ml a la vez. Continúe con la adición de H_2O_2 hasta que la solución sea incolora, caliente vigorosamente hasta que haya desprendimiento de gas SO_3 , añadiendo más H_2O_2 , para remover el carbón, caliente vigorosamente para expulsar el exceso de H_2O_2 . Enfriar a temperatura ambiente la digestión incolora.

Prepare el reactivo blanco con 100 ml de HNO_3 , 20 ml de H_2SO_4 y las mismas cantidades de agua añadidas a la muestra. Añada cuidadosamente las mismas cantidades de H_2O_2 al 50%, como se indicó anteriormente y elimine todo el HNO_3 del blanco. Maneje el blanco bajo las mismas condiciones de operación que en la muestra.

Extracción.

Añada a la muestra digerida 2 g de ácido cítrico y disuelva cuidadosamente con 25 ml de H_2O destilada, agregue 1 ml de indicador azul de timol y añadiendo lentamente NH_4OH , ajuste a un pH de 8.8 en baño de hielo, hasta que la solución cambia de amarillo verdoso a azul

verdoso. Transfiera cuantitativamente a un embudo de separación de 250 ml y diluya con 150 ml de H_2O . Deje enfriar y extraiga con 2 porciones de 5 ml de solución de ditizona concentrada, agitando de 1 a 2 minutos en cada ocasión. Continúe extrayendo con porciones de 5 ml de ditizona diluida hasta que en la última extracción con 5 ml de ditizona, no haya cambio en la coloración. Combine los extractos de ditizona en un matraz de separación de 125 ml, lave con 50 ml de H_2O y transfiera el solvente a otro embudo de separación de 25 ml. Extraiga los lavados de H_2O con 5 ml de $CHCl_3$ y añada éstos a los extractos de ditizona. Para combinar los extractos de ditizona añada 50 ml de HCl 0.2N, agite vigorosamente 1 minuto, deje que las capas se separen, remueva la capa de ditizona, lave con 5 ml de $CHCl_3$ la solución acuosa y remueva el $CHCl_3$. Transfiera cuantitativamente la solución acuosa a un vaso de 400 ml, añada perlas de ebullición y evapore cuidadosamente a sequedad, lave las paredes del vaso con 10 a 20 ml de agua y evapore a sequedad nuevamente.

Determinación.

Ajuste el espectrofotómetro de absorción atómica en condiciones óptimas, previamente establecidas. Emplee flama de aire acetileno y una longitud de onda de 228.8 nm. Disuelva el residuo seco en 5.0 ml de HCl 2N y determine las absorbancias de las soluciones muestra y standard contra HCl 2N como blanco. Lavar con agua el quemador entre cada una de las lecturas. Utilice una escala de control de expansión para obtener una conveniente expansión de 4-10 x. Determinar Cd. en

en la curva de A contra $\mu\text{g Cd/ml}$: $\text{ppm Cd} = (\mu\text{g Cd/ml}) \times (\text{ml HCL 2N} / \text{muestra g})$. Para concentraciones mayores de $2.0 \mu\text{g Cd/ml}$, diluya la solución con HCL 2N. (Tabla 5)

METODO III

Material.-

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica, equipado con un corrector de Fondo de Deuterio.
- b) Lámpara de descarga sin electrodo de cadmio.
- c) Parámetro de Operación 229 nm.

Reactivos.-

- a) Nitrato de Magnesio
- b) Acido Sulfúrico
- c) Peróxido de Hidrógeno al 50%

A.- Calcificación Seca con Nitrato de Magnesio.-

Empleando nitrato de Magnesio como ceniza para la calcificación, da una recuperación completa de cobre y plomo en productos como por ejemplo, carne y de arsénico en muestras de pescado. El nitrato de magnesio es disuelto en etanol para asegurar la disolución completa de la muestra y facilitar el secado antes de la calcificación. Después de la calcificación y disolución para poder efectuar la medición de ba-

las cantidades de cadmio. Este elemento se acompleja con APDC (ditiocarbamato de pirrolidin amonio) en una solución buffer y extraídos a MIBK la cual es rociada en la flama del espectrofotómetro de absorción atómica.

Procedimiento.-

Pesar 10 g de la muestra en un vaso de vidrio de 100 ml y añada 10 ml de nitrato de magnesio en solución (10% w/v en etanol al 95%), mezclando bien evapore el alcohol en baño de maría, seque las muestras en la estufa (140-150°C) durante 1 hora, continúe el calentamiento a 200°C sobre una parrilla aumentando gradualmente la temperatura, hasta que la materia orgánica esté completamente calcinada (la temperatura no debe exceder los 450°C). Coloque los vasos (las muestras) en una mufla a 450°C y deje calcinar durante 16 horas. Remueva los vasos y déjese enfriar, añada unas gotas de HNO₃ lo suficiente para humedecer las cenizas. Seque sobre una parrilla caliente (a una temperatura no muy elevada) regrese a la mufla y calcine durante 1 hr. Si la ceniza no es blanca, repita el tratamiento con HNO₃ concentrado. Remueva los vasos enfríe y para disolver las cenizas añada cuidadosamente 10 ml de ácido de extracción (200 ml de HCl concentrado + 650 ml de H₂O + 150 ml de HNO₃ concentrado), calentar si es necesario.

Transfiera cuantitativamente el extracto de ácido a un matraz volumétrico de 100 ml, añada solución de acetato de sodio al 40% w/v para dar un pH de 3-4 añada 5 ml de reactivo APDC recientemente preparado (en solución acuosa al 1%) y deje reposar por 2 minutos, añada 10 ml de MIBK, tape el matraz y agite vigorosamente por 30 segun-

dos, añada agua desionizada por un lado del matraz, hasta que el solvente orgánico llegue al cuello del matraz. Aspire directamente a la flama de aire-acetileno, la capa de MIBK habiendo establecido óptimas condiciones de flama mientras aspira MIBK saturado de agua.

B.- Oxidación Húmeda con Acido Sulfúrico y Peróxido de Hidrógeno al 50%

El mercurio es otro de los elementos que se pierde fácilmente durante la preparación de la muestra. La calcinación no es satisfactoria aún agregando cenizas de nitrato de magnesio. Se emplea la oxidación húmeda con mezcla de ácidos en un aparato de digestión, pero para evitar la pérdida de metil-mercurio, la temperatura deberá mantenerse debajo de los 125°C.

Se ha discutido lo relacionado con la determinación de un número de elementos traza en un aparato de digestión por oxidaciones con H_2SO_4 y H_2O_2 al 50% para oxidar pescado y otras muestras biológicas.

Procedimiento.

Pesar en un tubo de vidrio (con tapón) de 2.8 cm x 20 cm de 0.2 a 1.0 g de pescado fresco o enlatado, añada de 3.5 a 4.0 ml de ácido sulfúrico concentrado (bajo en plomo). Tape el tubo caliente en un baño de agua a 65°C durante 60 a 90 minutos agitando a intervalos para dispear completamente la muestra en el ácido. Retire los

reemplaze los tapones por condensadores de aire (de 15 cm) y coloque los tubos en un baño de vapor, añada cuidadosamente gota a gota peróxido de hidrógeno al 50% de manera que la espuma se mantenga en la mitad del tubo hasta que la oxidación se haya completado y la solución sea clara y casi incolora, comunmente es suficiente con 1 a 3 ml.

Para destruir el exceso de peróxido añada 0.5 ml de solución de sulfato de cobre al 10% en ácido nítrico concentrado y caliente, enfríe y después de reducir con cloruro estañoso determine mercurio total en vapor frío por EAA. Para materia graso la muestra es tratada con ácido sulfúrico por mezcla de dicromato de potasio en un matraz con tapón y manteniendo a 60°C durante 16 hrs. Se añade peróxido de hidrógeno al 50% para completar la oxidación como en el caso anterior. (Tabla 61)

METODO IV

Material.-

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica, equipado con Corrector de Fondo de Deuterio.
- b) Lámpara de Tungsteno para correcciones en el rango de 300 - 800 nm.
- c) Horno de Grafito.

Reactivos y Soluciones Standard.-

La solución standard de Cd se prepara disolviendo determinadas cantidades de este metal de (o con) una elevada pureza (99.9%) en un pequeño exceso de ácido nítrico.

Los ácidos que se emplean deben ser grado suprapuro. En las soluciones standard diluidas el pH debe mantenerse bajo un pH de 2, añadiendo en caso necesario ácido nítrico.

La solución de peróxido de hidrógeno al 30% debe ser de grado analítico.

El horno se purga con argón (99.9% de pureza por volumen).

Muestras.-

Las muestras de harina de pescado son productos industriales. Estas muestras se secan a vapor, sin añadir agentes conservadores. Los principales constituyentes de estos tres productos son: proteína 72%, agua 7%, cenizas 12%, cloruro de sodio, 1.7% y grasa (Soxhlet), 9%. En algunos de estos productos el contenido de proteína es de 80% y el de grasa (soxhlet) cerca de 0.7%. Las muestras son polvos ordinarios, en los cuales mediante un vidrio de aumento pueden observarse fibras del tejido y partículas de espina. Las muestras de harina de pescado NO se secan antes de análisis

Preparación de las Muestras.-

Se colocan cerca de 5 g de muestra de harina de pescado, en un crisol de platino y se calcinan a 450°C en un horno eléctrico. Los residuos se mezclan por trituración en un mortero de ágata para después pasar por un tamiz malla 270. Este paso de calcinación concentra cerca de 10 veces las trazas del elemento.

Debido al riesgo de perder cadmio durante la calcinación seca, se hacen análisis de las muestras originales por atomización directa, estas muestras se trituran y se pasan por un tamiz malla 200.

Las muestras también se destruyen por calcinación húmeda, éstas se atacan con ácido nítrico y solución de peróxido de hidrógeno. Las muestras y una solución blanco se aforan a 50 ml con agua.

Procedimiento.-

Antes de empezar a tomar las medidas, la lámpara de cátodo hueco y el corrector de fondo son calentados por 15 minutos. El flujo de argón através del horno de grafito se ajusta a 0.36 l min^{-1} , la longitud de onda para el cadmio es de 228.8 nm. Las condiciones de operación para el horno de grafito son las siguientes: a) en todos los casos secar a 100°C por 30 segundos, b) calcinar a 350°C por 60 segundos, c) atomizar a 1700°C por 30 segundos, d) limpiar a 1950°C . De las muestras sólidas o precalcínadas se pesan de 0.3 a 6 mg en pequeñas palas de mano de tantalio y se colocan en la mitad del horno. Las palas se pesan 2 veces y el horno se coloca en posición de pre-control. Dos porciones de la muestra se atomizan sin la adición de solución standard. Se añaden porciones (3 ó 4) de 5 a $20 \mu\text{l}$ de solución standard.

De los datos de absorción integrada, la posición de la curva de adición standard, la intercepción en la abcisa y la desviación standard del valor encontrado, se deducen por el método de mínimos cuadrados, se grafican para este metal 2 curvas de adición standard.

Los análisis de la solución muestra se basan en el uso de la adición standard. De los 50 ml de solución muestra, se toman cuatro muestras de 4 ml y se transfieren a frascos muestra; a uno de los frascos se le añade 1 ml de agua, a los otros 3, 1 ml de la solución metálica de variadas concentraciones. Las series de soluciones y blancos son atomizadas en flama de aire acetileno. Los promedios y las desviaciones standard relativas se calculan a partir de los resultados de adición de la curva standard. (Tabla 7)

METODO V.

Material*

- 1.- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Equipado con un Horno de Grafito y Corrector de Fondo de Deuterio.
- 2.- Ventana de Cuarzo, la cual consiste en un corte de cuarzo ópticamente perfecto, de 1 mm de grosor y 32 mm de diámetro, el cual se adapta a uno de los tubos de extracción.

Reactivos*

- 1.- Solución de 2 ng de Cd en 1 ml de agua de mar, la cual es disuelta en agua destilada a razón de 1:20.
- 2.- Solución de 2 ng de Cd en 1 ml de agua de mar al 10%.
- 3.- Solución de $2\mu\text{g}$ de Cd/litro en músculo de pescado hidrolizado. La cual se prepara a partir de $4.7\mu\text{g}$ (peso seco) de músculo de pescado, el cual se calienta con una mezcla de $80\mu\text{l}$ de ácido nítrico concentrado, y $20\mu\text{l}$ de ácido sulfúrico concentrado aforando a 20 ml.
- 4.- Solución de $2\mu\text{g}$ de Cd/litro en una suspensión de músculo de pescado (el cual se prepara homogeneizándolo en una solución acuosa). La concentración del material orgánico en la solución final fué de 214 mg/litro. (peso húmedo).

- 5.- Solución de 10 mg de Cd en 1 ml de una solución de ditiocarbamato de pirrolidin amonio. *en CCl₄*.
- 6.- Las soluciones standard se preparan en la misma forma que las soluciones reactivo, con la adición de cantidades standard de cadmio.

Procedimiento.-

Empleando una pipeta Eppendorf se colocan en el tubo de grafito 50 μ l de muestra para cada una de las determinaciones, se llevan a cabo series de 10 medidas y para determinar la reproducibilidad se prepara una curva standard.

Para hacer una comparación de estos resultados se lleva a cabo una serie de medidas sin la ventana de cuarzo, seguida de otra serie de medidas que sí emplea la ventana de cuarzo. (Tabla 9)

Las medidas se llevan a cabo bajo las siguientes condiciones: La lámpara de cadmio de cátodo hueco se potencia a 8 ma, la longitud de onda que se emplea es de 228.8 nm, con una ranura espectral de 0.7 nm de ancho. La temperatura de programación está dado en la Tabla 8.

Los resultados de todos los experimentos hechos, están dados en la Tabla 10.

METODO VI.

Material:

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
- b) Bomba de Descomposición Uni-seal.

Reactivos:

- a) Acido Nítrico.- 0.1 M.

Para poder determinar Cadmio el tejido de pescado homogeneizado se seca a 105°C. La muestra se pesa en un Vaso de Teflón de la bomba de descomposición Uni-seal, se digiere con ácido nítrico concentrado y se calienta por 1 hr. a 130°C. La digestión ácida ya fría se evapora a sequedad, se afora a un volumen standard de 10 ml con HNO_3 0.1 M. y se analiza por espectrofotometría de absorción atómica.

La ventaja de la bomba de descomposición es la rápida y completa digestión del material biológico, especialmente materia grasa. Todos los análisis deberán hacerse por duplicado y algunas por triplicado. Empleando el mismo método que el de las muestras, se preparan los blancos y standards por triplicado. No se detectan interferencias de otros iones cuando las muestras de pescado fueron tratados mediante soluciones fijadoras. (Tabla 11)

DETERMINACION DE COBALTO.

Material:

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica, equipado con Corrector de Fondo de Deuterio, con un quemador de 3 ranuras.
- b) Crisoles Vitreosil de 50 mm de diámetro
- c) Lámpara de Infra-Rojo
- d) Lámpara multi-elemento de cátodo hueco.

Reactivos:

- a) HNO_3 conc.
- b) Acido clorhídrico 5 N
- c) Acido clorhídrico 0.1 N
- d) Solución de ditiocarbamato pirrolidin de amonio (APDC) al 2%.
- e) Metil-isobutil cetona

Método:

Se requiere de cuatro muestras réplicas calcinadas. Debido a la cantidad de cobalto normalmente presente en pescado, cada muestra debe ser del orden de los 10g. En este caso, se encuentra conveniente el uso de crisoles vitreosil con un diámetro de 50 mm, los cuales únicamente soportan muestras de 5 g, así que se pesan 8 muestras de 5 g, con una precisión de más o menos 0.1%. Durante el proceso se combinan 2 muestras de 5 g cada una para hacer las cuatro réplicas. Las mues-

tras se calcinan durante 4 hrs. en una parrilla bajo una lámpara de infra-rojo. Las muestras no deben espumarse o derramarse, después de la pre-calcinación, los crisoles se transfieren a una mufla y se calcinan de 12 a 20 hrs. a 480°C. Las cenizas se humedecen con agua destilada y para disolverlas se añaden 25 ml de ácido nítrico concentrado. La solución se evapora bajo una lámpara de infra-rojo, y para obtener cenizas blancas, se coloca la solución sobre una parrilla caliente a 360°C durante 3 hrs. Las cenizas se disuelven nuevamente en 5 ml de ácido clorhídrico 5 N y se evaporan a sequedad bajo una lámpara de infra-rojo. Finalmente, los residuos se disuelven en 10 ml de ácido clorhídrico 0.1 N y se calientan durante 30 minutos en un baño de agua hirviendo, procurando cubrir las muestras con vidrios de reloj. Aquí las muestras se combinan. Las soluciones de los 2 crisoles se filtran en un embudo de separación y se lavan con ácido clorhídrico caliente 0.1 N, para hacer un volumen final de 25 ml. A dos de las cuatro réplicas se les añade respectivamente 1 y 2 μg de cobalto, así como 100 y 200 μl de una solución de 10 μg de Co/ml preparada a partir de una solución standard que contiene 1000 μg de Co/ml. Una vez enfriado se añade a cada embudo 2 ml de una solución recientemente preparada de ditiocarbamato pirrolidin de amonio al 2% (APDC). Las soluciones se mezclan por agitación y se dejan reposar 15 minutos para completar la quelación. A los matraces se les añade 5 ml de metil-isobutil cetona (MIBK) y se agitan vigorosamente durante 2 minutos. Una vez que se completa la separación de las 2 capas, las soluciones orgánicas del complejo de cobalto se reúnen en matraces volumétricos de 10 ml y se aforan con metil-isobutil cetona (MIBK).

Las medidas se llevan a cabo en un espectrofotómetro de Absor-

ción Atómica, con quemador de tres ranuras y equipado con Corrector de Fondo de Deuterio para evitar los efectos combinados de la flama de absorción, absorción molecular y de dispersión. Se opera con una lámpara multi-elemento de cátodo hueco que contiene CrCoCuFeMnNi a 30 mA y con una ranura espectral de 0.2 nm. La máxima sensibilidad de cobalto se obtiene ajustando el quemador mientras aspira una solución standard que contiene 10 μ g de Co/ml en solución acuosa. El flujo y el combustible se ajustan para dar una flama oxidante.

En la figura 4, se muestra la curva de calibración, donde la absorbancia se grafica contra la concentración de los standards añadidos a la muestra antes de la extracción. La curva se baja en una gráfica con la muestra sin la adición y con cuatro niveles standard hasta añadidos 4 μ g. El contenido en μ g de la muestra desconocida se lee en el punto donde la curva interseca con el eje x de la concentración.

La figura 5 muestra que el cobalto se extrae con muy buenos resultados dentro de un rango de pH de 2 a 14. Se encontró útil probar valores de pH menores 2 y como se muestra en la figura el pH de la solución acuosa mostró un pequeño efecto en la extracción por debajo de un pH de 1.5.

La tabla 12 nos muestra el porcentaje de recuperación obtenido con dos niveles de cobalto añadidos a la muestra de saithe (*pollachius virens*).

Para mostrar la precisión del método, se llevaron a cabo seis análisis, en tres diferentes muestras de pescado: Los resultados se observan en la Tabla 13.

DETERMINACIONES DE COBRE

METODO I

Aparatos.-

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica.- Equipado con un quemador de una sola ranura (slot), capaz de operar con flama de aire acetileno, lectura de concentración digital o una hoja de registro de 10 m^m y capaz de operar a una longitud de onda de 324.7 nm.
- b) Vasos para calcinación.- Vasos (pyrex o cuarzo) de 150-200 ml y vidrios de reloj para cubrirlos.
- c) Mufla de temperatura ajustable de 200-600°C, con una variación de $\leq 10^{\circ}\text{C}$.

Reactivos.-

- a) Acido Nítrico.- bidestilado.
- b) Acido sulfúrico diluido.- al 15% (ACS)
- c) Acetato de n-butyl (BuOAc).- grado espectro
- d) Pirrolidincarboditioato de amonio (APCD).- al 1% (w/v)
Disolver 2.00 g en 200 ml de agua, remover el ácido libre insoluble y otras impurezas mediante 2 ó 3 extracciones con 10 ml de acetato de n-butyl (preparar a diario la cantidad que se vaya a utilizar y manténgase en refrigeración).
- e) Buffer de citrato.- citrato de sodio 1.2 M y ácido cítrico 0.7 M. Disuelva 80.9 g de ácido cítrico (grado ACS) y 176.4 g de citrato de sodio en 500 ml de agua (procurando emplear citrato de sodio de la más alta pureza). Si se sospecha de contaminación por Pb o Cd, purificar la solución buffer mediante extracción con APCD.

- f) Solución Indicadora verde Bromocresol.- al 0.1% (w/v), transferir a un matraz volumétrico de 100 ml 0.100 g de verde bromocresol, sal de Na y aforar a volumen (100 ml) con agua.
- g) Solución Patrón de Cobre.- $1000 \mu\text{g/ml}$. Disolver 1000 g de metal puro (99.9%) de cobre en la mínima cantidad de HNO_3 (1 + 1) y afore a 1% con HNO_3 al 1%.

Calcinación

Pesar 10 g de la muestra en un vaso de calcinación, añada 20 ml de H_2SO_4 al 15% y agite con una varilla de vidrio. Prepare por duplicado reactivos blancos, por cada diez muestras, incluyendo la de ácido sulfúrico, agua adicional, y HNO_3 empleados en la calcinación. Trabaje (o maneje) los reactivos blancos de la misma manera que las muestras, cubra los vasos con vidrio de reloj y seque (a H_2SO_4) a 105°C , en una estufa, baño de maria, o bien bajo una lámpara de infrarrojo. Coloque las muestras ya secas en una mufla a 200°C y mantenga esta temperatura por 1 hr. incrementando la temperatura a 300°C en incrementos de $50^\circ/\text{hr}$. manteniendo esta temperatura (300°C) por espacio de 2 hrs. y elevando la temperatura en incrementos de $50^\circ/\text{hr}$. hasta llegar a 475°C en que se mantiene esta temperatura durante 16 hrs.

Deje enfriar los residuos a temperatura ambiente (el carbón incombustible que se indica mediante cenizas gris-negruscas, son removidas por tratamiento con ácido nítrico]. Humedezca el residuo con una mínima cantidad de agua y añada 1 ml de HNO_3 , seque sobre una parrilla caliente incrementando gradualmente la temperatura hasta obte-

ner cenizas blancas. Deje enfriar los residuos a temperatura ambiente y si es necesario repita el tratamiento con HNO_3 . Disuelva el residuo ya seco y frío añadiendo al vaso 1 ml de HNO_3 y 10 ml de agua favoreciendo la disolución por calentamiento de las muestras sobre una parrilla caliente [quedando residuos insolubles].

Transfiera cuantitativamente a un matraz volumétrico de 100 ml el residuo y la solución, añada nuevamente al vaso de calcinación 1 ml de HNO_3 y 10 ml de agua y transfíeralo al matraz. Lave en repetidas ocasiones el vaso con agua y transfiera los lavados al matraz volumétrico de 100 ml aforando a volumen con agua.

Técnica de Aspiración Directa

Soluciones Standard:

Para preparar las soluciones standard con que se va a trabajar, diluya apropiadamente cada solución patrón con HNO_3 al 1% y calibre con un blanco. Para el cobre es aproximadamente 8. Prepare el reactivo blanco y 6 diferentes standards para el elemento que se va a determinar (Cu), prepare las soluciones standard de manera que sean HNO_3 al 2%.

Determinación:

Emplear flama de aire-acetileno (azul oxidante) y velocidades de flujo de gas recomendadas por el fabricante. Ajuste el espectrofotómetro de absorción atómica para una señal máxima de 324.7 para Cu. Aspire en la flama la muestra y las soluciones standard, así como

también los blancos y registre las absorbancias. Si fuera necesario diluya la solución muestra de manera que la absorbancia se encuentre en la región lineal de las medidas. Mantenga mediante dilución la concentración ácida. Corrija todas las absorbancias de los standards y de las muestras substrayendo con absorbancias blanco apropiadas. Prepare la curva standard graficando absorbancia contra concentración del standard ($\mu\text{g/ml}$) y optimizando por mínimos cuadrados. Determine la concentración del elemento con $\mu\text{g/ml}$ de la curva standard empleando la absorbancia neta de la muestra. (Tablas 14 y 15)

Cálculos:

Calcule la concentración ppm ($\mu\text{g/g}$) de los elementos en la muestra, empleando las siguientes ecuaciones:

Directo:

$$\text{Elemento ppm} = \frac{(\mu\text{g elemento/ml de la curva}) \times D}{w}$$

de donde:

w = g de la muestra.

D = 100 ml si la solución muestra no fué diluída y si fué diluída, entonces:

$$D = \left(\frac{\text{vol final}}{\text{vol. de la alícuota}} \right) / 100 \text{ ml } \text{L.}$$

METODO II.

Aparatos:

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica, equipado con un Corrector de Fondo de Deuterio.
- b) Lámpara de Tungsteno para correcciones en el rango de 300-800 nm.
- c) Horno de Grafito

Reactivos y Soluciones Standard:

La solución standard de cobre se prepara disolviendo determinadas cantidades de este metal con una elevada pureza (99.9%) en un pequeño exceso de ácido nítrico. Los ácidos que se emplean deben ser grado suprapuro. En las soluciones standard diluidas el pH debe mantenerse bajo un pH de 2, añadiendo en caso necesario ácido nítrico.

La solución de peróxido de hidrógeno al 30% debe ser de grado analítico.

El horno se purga con argón (99.9% de pureza por volumen).

Muestras:

Las muestras de harina de pescado son productos industriales. Estas muestras se secan a vapor sin añadir agentes conservadores. Los principales constituyentes de estos tres productos son: proteína 72%

agua 7%, cenizas 12%, cloruro de sodio 1.7% y grasa (soxhlet), 9%. En algunos de estos productos, el contenido de proteína es del 80% y el de grasa (soxhlet) cerca de 0.7%. Las muestras son polvos ordinarios, en los cuales mediante un vidrio de aumento pueden observarse fibras del tejido y partículas de espina. Las muestras de harina de pescado no se secan antes del análisis.

Preparación de las Muestras:

Se colocan cerca de 5 g de la muestra de harina de pescado en un crisol de platino y se calcinan a 450°C en un horno eléctrico. Los residuos se mezclan por trituración en un mortero de ágata para después pasar por un tamiz malla 270. Este paso de calcinación concentra cerca de 10 veces las trazas del elemento. Las muestras también se destruyen por calcinación húmeda, estas se atacan con ácido nítrico y solución de peróxido de hidrógeno. Las muestras y una solución blanco, se aforan a 50 ml con agua.

Procedimiento:

Antes de empezar a tomar las medidas, la lámpara de cátodo hueco y el Corrector de Fondo son calentados por 15 minutos. El flujo de argón através del horno de grafito se ajusta a 0.36 l min.^{-1} siendo la longitud de onda para el cobre de 327.4 nm. Las condiciones de operación para el horno de grafito son las siguientes: a) en todos los casos secar a 100°C por 30 segundos, b) calcinar a 450°C por 60 segundos, c) atomizar a 1750°C por 30 segundos, d) limpiar a 1950°C.

De las muestras sólidas o precalcínadas se pesan de 0.3 a 6 mg en pequeñas palas de mano de tantalio y se colocan en la mitad del horno. Las palas se pesan dos veces y el horno se coloca en posición de pre-control. Dos porciones de la muestra se atomizan sin la adición de solución standard.

De los datos de absorción integrada, la posición de la curva de adición standard, la intercepción en la abcisa y la desviación standard del valor encontrado, se deducen por el método de mínimos cuadrados. Se grafica para este metal dos curvas de adición standard.

Los análisis de la solución muestra se basan en el uso de la adición standard. De los 50 ml de solución muestra se toman cuatro muestras de 4 ml y se transfieren a frascos muestra; a uno de los frascos se le añade 1 ml de agua, a los otros 3, 1 ml de la solución metálica de variadas concentraciones. Las series de soluciones y blancos son atomizados en flama de aire acetileno. Los promedios y las desviaciones standard relativas se calculan a partir de los resultados de adición de la curva standard.

Los datos analíticos de estas determinaciones se encuentran en la Tabla 16.

METODO III

Aparatos:

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica
- b) Combustible; mezcla de aire-acetileno
- c) Lámpara de cátodo hueco, tipo multi-elemento
- d) Parámetros de Operación: 324.8 nm.

Reactivos:

- a) Acido Nítrico concentrado (G.R.)
- b) Acido Nítrico diluído.

Procedimiento: (Preparación de la Muestra).

Los camarones se limpian y se lavan muy bien con agua destilada. Las muestras se colocan en vasos limpios y se secan en una estufa a 80°C, durante 48 horas. Las muestras de camarón se combinan pulverizándolas en un mortero de vidrio. Se pesan muestras alícuotas de 0.2 ± 0.005 g, las cuales se colocan en crisoles. Estos crisoles se colocan en una mufla a una temperatura de 200°C hasta que las muestras se carbonizan, una vez efectuado este paso se eleva la temperatura a 550°C y se calcinan durante 16 hrs. A cada crisol conteniendo las cenizas se le agrega 0.50 ml de ácido nítrico concentrado (grado reactivo) y diluído 1 + 1 con agua destilada hasta completa disolución. La solución de cenizas ácidas se diluye 1 + 10. Las soluciones se analizan mediante técnicas de absorción atómica (Tablas 17, 18, 19, 20 y 21).

METODO IV

Material.-

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica
- b) Bomba de descomposición Uni-seal

Reactivos.-

- a) Acido Nítrico.- 0.1 M.

Para poder determinar Cobre el tejido de pescado homogeneizado se seca a 105°C. La muestra se pesa en un vaso de Teflón de la bomba de descomposición Uni-seal, se digiere con ácido nítrico concentrado y se calienta por 1 hr. a 130°C. La digestión ácida ya fría se evapora a sequedad, se afora a un volumen standard de 10 ml con HNO₃ 0.1 M y se analiza por Espectrofotometría de Absorción Atómica. La ventaja de la bomba de descomposición, es la rápida y completa digestión del material biológico, especialmente materia graso. Todos los análisis deberán hacerse por duplicado y algunos por triplicado, empleando el mismo método que el de las muestras, se preparan los blancos y standards por triplicado. No se detectan interferencias de otros iones, cuando las muestras de pescado fueron tratadas mediante soluciones fijadoras con soluciones standard. (Tabla 22)

DETERMINACION DE CROMO

Material:

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica
- b) Bomba de descomposición Uni-seal.

Reactivos:

- a) Acido Nítrico.- 0.1 M

Método:

Para poder determinar cromo, el tejido de pescado homogeneizado se seca a 105°C, la muestra se pesa en un vaso de Teflón de la bomba de descomposición Uni-seal, se digiere con ácido nítrico concentrado y se calienta por 1 hr a 130°C. La digestión ácida ya fría se evapora a sequedad, se afora a un volumen standard de 10 ml con HNO_3 0.1 M y se analiza por espectrofotometría de absorción atómica. La ventaja de la bomba de descomposición es la rápida y completa digestión del material biológico, especialmente material graso. Todos los análisis deberán hacerse por duplicado y algunos por triplicado. Empleando el mismo método que el de las muestras se preparan los blancos y standards por triplicado. No se detectan interferencias de otros iones cuando las muestras de pescado fueron tratadas mediante soluciones fijadoras con soluciones standard. (Tabla 23)

DETERMINACIONES DE PLOMO

METODO I

Aparatos.-

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica.- equipado con un quemador de una sola ranura (slot), capaz de operar con flama de aire-acetileno, lectura de concentración digital o una hoja de registro de 10 mv y capaz de operar a una longitud de onda de 217.0 nm.
- b) Vasos para Calcinación.- vasos (Pyrex o cuarzo) de 150-200 ml, y vidrios de reloj para cubrirlos.
- c) Mufla.- Temperatura de 200-600°C con una variación de $\leq 10^{\circ}\text{C}$.

Reactivos.-

- a) Acido Nítrico.- Bidestilado.
- b) Acido Sulfúrico diluida.- al 15% (ACS).
- c) Acetato de n-butyl (BuOAc).- grado espectro.
- d) Pirrolidincarboditioato de amonio (APCD).- al 1% (^W/v)
Disolver 2.00 g en 200 ml de agua, remover el ácido libre insoluble y otras impurezas, mediante 2 ó 3 extracciones con 10 ml de butil acetato. (preparar a diario la cantidad que vaya a ser utilizada y manténgase en refrigeración).
- e) Buffer citrato.- Citrato de sodio 1.2 M y ácido cítrico 0.7 M. Disuelva 80.9 g de ácido cítrico (grado ACS) y 176.4 g de citrato de sodio en 500 ml de agua (procurando emplear citrato de sodio de la más alta pureza). Si se sospecha de contaminación por Pb o Cd, purificar la solución buffer mediante extracción con APCD.

- f) Solución Indicadora Verde Bromocresol.- 0.1% (w/v).
Transfiera a un matraz volumétrico de 100 ml, 0.100 g de verde bromocresol, sal de Na y afore a volumen con agua.
- g) Solución Patrón de Plomo.- 1000 μ g/ml. Disolver 1.598 g de nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) y afore a 1 Lt con HNO_3 al 1%.

Calcinación

Pesar 10.0 g de la muestra en un vaso o crisol para calcinación, añada 20 ml de H_2SO_4 al 15% y agite con una varilla de vidrio. Prepare por duplicado reactivos blancos por cada diez muestras, incluyendo ácido sulfúrico, agua adicional y HNO_3 empleadas en la calcinación. Trabaje (o maneje) los reactivos blancos de la misma manera que las muestras. Cubra las muestras con vidrios de reloj y seque (a H_2SO_4) a 105°C en una estufa, baño de maría o bajo una lámpara de infrarrojo. Coloque las muestras ya secas en una mufla fría, calibre la mufla a 200°C y mantenga esta temperatura por 1 hr, al cabo de este tiempo incremente la temperatura a 300°C en incrementos de 50°/hr. Mantenga la temperatura de 300°C por 2 hrs. y luego incremente la temperatura a 475°C en incrementos de 50°/hr y mantenga esta temperatura por aproximadamente 16 hrs.

Dejar enfriar los residuos a temperatura ambiente (el carbón incombustible que se indica mediante cenizas gris-negras son removidas por tratamiento con HNO_3). Humedezca el residuo con una mínima cantidad de agua y añada 1 ml de HNO_3 , seque sobre una parrilla caliente incrementando gradualmente la temperatura hasta obtener las cenizas blancas. Deje enfriar los residuos a temperatura ambiente y si es necesario repita el tratamiento con HNO_3 .

Disuelva el residuo ya seco y frío añadiendo al vaso 1 ml de HNO_3 y 10 ml de agua, favoreciendo la disolución por calentamiento de las muestras sobre una parrilla caliente (quedando residuos insolubles). Transfiera cuantitativamente a un matraz volumétrico de 100 ml la solución y el residuo, añada nuevamente al vaso de calcinación 1 ml de HNO_3 y 10 ml de agua y transfíeralo al matraz.

Lave repetidamente con agua el vaso y transfiera los lavados al matraz volumétrico de 100 ml, aforando a volumen con agua.

Técnica de Aspiración Directa

Soluciones Standard:

Para preparar las soluciones standard con que se va a trabajar diluya propiamente cada solución patrón con HNO_3 al 1% para fijar las concentraciones del elemento en la solución muestra y consistente en prevenir absorbanza standard de desviación de linealidad, límite superior de Linearidad ($\mu\text{g/ml}$) para Pb es aproximadamente 20. Prepare un reactivo blanco y 6 diferentes standards para el elemento que se va a determinar (Pb). Prepare las soluciones standard de plomo de manera que sean HNO_3 al 2%.

Determinación:

Emplear flama de aire-acetileno (azul oxidante) y velocidades de flujo de gas recomendadas por el fabricante. Ajuste el espectrofotómetro de absorción atómica para una señal máxima de 217 nm para

Pb. Aspire en la flama la muestra y las soluciones standard, así como también los blancos y registre la absorbancia, si fuera necesario diluya la solución muestra de manera que la absorbancia se encuentre en la región lineal de las medidas. Mantenga mediante diluciones la concentración ácida. Corrija todas las absorbancias de standards y de muestras, substrayendo con absorbancias blanco apropiadas. Prepare la curva standard graficando absorbancia contra concentración del standard ($\mu\text{g/ml}$) y optimizando por mínimos cuadrado. Determine la concentración del elemento en $\mu\text{g/ml}$ de la curva standard, empleando la absorbancia neta de la muestra.

Si las concentraciones de Pb son muy bajas para poder ser determinadas por el procedimiento anterior utilice el proceso de extracción dado a continuación.

Técnica de Pre-extracción

Soluciones Standard

Para preparar las soluciones standard con que se va a trabajar diluya adecuadamente cada solución patrón con HNO_3 al 1% para fijar las concentraciones del elemento en la solución muestra. Emplee concentraciones consistentes en prevenir absorbancias standard de desviación de linealidad (límite superior de linealidad, no definido). Los standards son preparados empleando matraces volumétricos de 100 ml conteniendo 50 ml de HNO_3 al 2% con concentraciones basadas en la extracción del elemento en 5 ml de BuOAc ($\mu\text{g/ml}$ de BuOAc).

Extracción:

Pipeteé 50 ml de cada solución muestra y muestra de reactivo blanco, en diferentes matraces volumétricos de 100 ml. Maneje cada solución muestra pipeteada y prepare los standards como sigue: Añada de 2 a 3 gotas de indicador verde bromocresol (la solución deberá ser amarilla). Ajuste el pH por la adición gota a gota de NH_4OH hasta un vire azul-verdoso (pH 5.4), inmediatamente añada 5 ml de buffer de citrato y agite un poco. Añada 5 ml de solución de APCD y agite. Pipeteé (o agregue) 5 ml de BuOAc en el matraz, tape y agite suavemente por 60 segundos, deje que las capas se separen. Cuidadosamente añada agua por un lado del matraz para llevar la capa orgánica hasta el cuello del matraz.

Determinación:

Emplear flama de aire-acetileno (azul oxidante) y velocidades de flujo de gas recomendadas por el fabricante. Ajuste el instrumento a condiciones óptimas previamente determinadas para la aspiración del solvente orgánico (3 a 5 ml/min) empleando 217 nm para el Pb, ajuste la flama para absorbancia máxima de Pb. Cheque el punto cero con BuOAc. Aspire los extractos de las soluciones muestras y standard, lavando entre medidas con BuOAc y registrando las absorbancias. Prepare la curva standard graficando absorbancia contra concentración de standard en $\mu\text{gPb/ml}$ de BuOAc y optimizando por mínimos cuadrados. Determine la concentración del elemento en $\mu\text{g/ml}$ BuOAc de la curva standard, empleando la absorbancia neta de la muestra. (Tablas 24, 25 y 26)

Cálculos.-

Calcule la concentración ppm ($\mu\text{g/g}$) de los elementos en la muestra, empleando las siguientes ecuaciones:

Directo:

$$\text{Elemento, ppm} = (\mu\text{g elemento/ml de la curva}) \times D / w$$

Después de extraer (Pb y/o Cd):

$$\text{Elemento, ppm} (\mu\text{g elemento/ml de BuOAc de la curva}) \times 5\text{ml} \times 2 / w$$

de donde:

$W = \text{g de la muestra}$ y $D = 100 \text{ ml}$ si la solución muestra no fué diluida, y si fué diluida

$$D = (\text{vol final}) / (\text{vol. de la alícuota} / 100 \text{ ml})$$

METODO II.

Aparatos:

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica, equipado con un Corrector de Fondo de Deuterio.
- b) Lámpara de descarga sin electrodo de plomo
- c) Parámetro de Operación 217 nm.

Reactivos:

- a) Nitrato de Magnesio
- b) Acido Sulfúrico
- c) Peróxido de Hidrógeno al 50%

A.-Calcinación Seca con Nitrato de Magnesio:

Empleando nitrato de Magnesio como ceniza para la calcinación, da una recuperación completa de cobre y plomo en productos, como por ejemplo carne y de arsénico en muestras de pescado. El nitrato de magnesio es disuelto en etanol para asegurar la disolución de la calcinación. Después de la calcinación y disolución de las cenizas se requiere de un paso de concentración para poder efectuar la medición de bajas cantidades de plomo. Este elemento se acompleja con APDC (diticarbamato pirrolidín de amonio) en una solución buffer y extraídos a MIBK, la cual es rociada en la flama del espectrofotómetro de absorción atómica.

Procedimientor

Pesar 10 g de la muestra en un vaso de vidrio de 100 ml y añada 10 ml de nitrato de magnesio en solución (10% w/v en -- etanol al 95%), mezclando bien, evapore el alcohol en baño maría, seque las muestras en la estufa (140-150°C] durante 1 hr. continúe el calentamiento a 200°C sobre una parrilla aumentando gradualmente la temperatura hasta que la materia orgánica esté completamente calcinada (la temperatura no debe exceder los 450°C]. Coloque los vasos (o las muestras] en una mufla a 450°C y deje calcinar durante 16 hrs. Remueva los vasos y déjese enfriar añada unas gotas de HNO_3 lo suficiente para humedecer las cenizas. Seque sobre una parrilla caliente (a una temperatura no muy elevada], regrese a la mufla y calcine durante 1 hr. Si la ceniza no es blanca repita el tratamiento con HNO_3 concentrado. Remueva los vasos, enfríe y para disolver las cenizas añada cuidadosamente 10 ml de ácido de extracción (20 ml de HCl concentrado más 650 ml de H_2O más 150 ml de HNO_3 concentrado], calentar si es necesario.

Transfiera cuantitativamente el extracto de ácido a un matraz volumétrico de 100 ml, añada solución de acetato de sodio al 40% w/v para dar un pH de 3.4 añada 5 ml de reactivo APCD recientemente preparado (en solución acuosa al 1%) y deje reposar por 2 min., añada 10 ml de MIBK, tape el matraz y agite vigorosamente por 30 segundos, añada agua desionizada por un lado del matraz hasta que el solvente orgánico llegue al cuello del matraz. Aspire directamente a la flama de aire acetileno la capa de MIBK habiendo establecido óptimas condi-

ciones de flama mientras aspira MIBK saturado de agua.

B.- Oxidación Húmeda con Acido Sulfúrico y Peróxido de Hidrógeno al 50%

El mercurio es otro de los elementos que se pierde fácilmente durante la preparación de la muestra. La calcinación no es satisfactoria aún agregando cenizas de nitrato de magnesio. Se emplea la oxidación húmeda con mezcla de ácidos en un aparato de digestión, pero para evitar la pérdida de metil-mercurio la temperatura deberá mantenerse debajo de los 125°C.

Se ha discutido lo relacionado con la determinación de un número de elementos traza en un aparato de digestión por oxidaciones con H_2SO_4 y Peróxido de hidrógeno al 50%. Aquí empleamos H_2SO_4 y H_2O_2 al 50% para oxidar pescado y otras muestras biológicas.

Procedimiento:

Pesar en un tubo de vidrio (con tapón) de 2.8 cm. x 20 cm de 0.2 a 1.0 g de pescado fresco o enlatado, añada de 3.5 a 4.0 ml de ácido sulfúrico concentrado (bajo en plomo). Tape el tubo y caliente en un baño de agua a 65°C durante 60 a 90 minutos, agitando a intervalos para disipar completamente la muestra en el ácido. Retire los tubos reemplaze los tapones por condensadores de aire (de 15 cm) y coloque los tubos en un baño de vapor, añada cuidadosamente gota a gota peróxido de hidrógeno al 50% de manera que la espuma se mantenga en la mitad del tubo hasta que la oxidación se haya comple-

tado y la solución sea clara y casi incolora, comunmente es suficiente con 1 a 3 ml.

Para destruir el exceso de peróxido añada 0.5 ml de solución de sulfato de cobre al 10% en ácido nítrico concentrado y calentado, enfríe y después de reducir con cloruro estanoso determine mercurio total en vapor frío por EAA. Para materia graso la muestra es tratada con ácido sulfúrico con mezcla de dicromato de potasio en un matraz con tapón y manteniendo a 60°C durante 16 hrs. Se añade peróxido de hidrógeno al 50% para completar la oxidación como en el caso anterior. (Tabla 27)

METODO III.

Material

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica, equipado con un quemador de 4 pulgadas, de una sola ranura.
- b) Lámpara de plomo.

Reactivos

- a) Acido Clorhídrico.- 1 N 82 ml de HCl aforar a 1 litro agua destilada.
- b) Soluciones standards de plomo.- (1) Solución patrón.- 1 mg de Pb (1.5985 mg $Pb(NO_3)_2$)/ml de HNO_3 al 1% (2) Solución trabajo.- $10 \mu g$ Pb/ml. Pipetear 10 ml de solución patrón en un matraz volumétrico de 1 litro, añada 82 ml de HCl y afore con agua destilada.
- c) Acido Tartárico.- granular.

Reactivo Blanco

Antes de proceder con el análisis, pruebe la pureza de los reactivos como a continuación: Evapore a sequedad en un crisol de 4 ml de ácido nítrico sobre una parrilla o baño maría. Disuelva el residuo en HCl 1 N y transfiera a un matraz volumétrico de 25 ml. Caliente nuevamente el residuo con dos porciones de HCl 1 N y añádalos al matraz. Enfrie, afore a volumen con HCl 1 N y mezcle. El reactivo blanco total deberá ser $\leq 10 \mu g$ Pb (equivalentes a 0.4 ppm en la muestra).

Preparación de la Curva Standard

Transfiera 0, 1, 3, 5, 25 y 50 ml de solución standard de plomo ($10 \mu\text{g Pb/ml}$) a matraces volumétricos de 50 ml. Afore a volumen con HCl In 0, 0.2, 0.6, 1.0, 3.0, 5.0 y $10.0 \mu\text{g Pb/ml}$, respectivamente. Ajuste el aparato de absorción atómica para una señal máxima de 283.3 nm, utilice corriente de aire-acetileno. Calibre en grado de concentración con soluciones conteniendo 0.2 y $10.0 \mu\text{g Pb/ml}$. Registre la concentración inmediatamente después de la calibración del instrumento. Para registrar las lecturas coloque la amplificación para dar una lectura de absorción de $\geq 1\%$ para $0.2 \mu\text{g/ml}$ de la solución que se está trabajando, y prepare la curva analítica (absorbancia contra concentración).

Preparación de la Muestra

Pesar aproximadamente 25 g de la muestra en un crisol de porcelana, seque durante 2 hrs. a $135-150^\circ\text{C}$. Transfiera a una mufla fría con control de temperatura y eleve gradualmente hasta llegar a los 500°C , teniendo mucho cuidado de mantener a esta temperatura. (Una temperatura de 550°C puede ocasionar pérdida de Pb). Calcine durante 16 hrs. Enfrie a temperatura ambiente, añada cuidadosamente 2 ml de HNO_3 y evapore a sequedad sobre una parrilla caliente o baño maria. Coloque la muestra en una mufla fría y lentamente eleve la temperatura hasta alcanzar los 500°C , manteniendo durante 1 hr esta temperatura. Retire la muestra de la mufla y déjese enfriar, si es

necesario repita la calcinación con HNO_3 .

Para obtener cenizas limpias prácticamente libres de Carbono, añada 10 ml de HCl 1 N y disuelva la ceniza por calentamiento sobre una parrilla. Transfiera a un matraz volumétrico de 25 ml, caliente nuevamente los residuos de las cenizas con 2 porciones de 5 ml de HCl 1 N y añádalos al matraz, enfríe y afore a volumen con HCl 1 N (Tablas 28, 29 y 30).

Cálculos

$$\text{ppm Pb} = (\mu\text{g Pb/ml de solución muestra diluída}) \times \text{ml de solución muestra diluída} \times 25 \text{ l/g muestra}$$

METODO IV.

Aparatos

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica, equipado con un Corrector de Fondo de Deuterio.
- b) Lámpara de Tungsteno para correcciones en el rango de 300-800 nm.
- c) Horno de Grafito.

Reactivos y Soluciones Standard

La solución standard de Plomo se prepara disolviendo determinadas cantidades de este metal con una elevada pureza (99.9%) en un pequeño exceso de ácido nítrico. Los ácidos que se emplean deben ser de grado suprapuro. En las soluciones standard diluidas el pH debe mantenerse bajo un pH de añadiendo en caso necesario ácido nítrico.

La solución de peróxido de hidrógeno al 30% debe ser de grado analítico.

El horno se purga con argón (99.9% de pureza por volumen).

Muestras

Las muestras de harina de pescado son productos industriales. Estas muestras se secan a vapor sin añadir agentes conservadores. Los principales constituyentes de estos tres productos son:

proteína, 72%, agua 7%, cenizas 12%, cloruro de sodio 1.7%, y grasa (soxhlet) 9%. En algunos de estos productos el contenido de proteína es de 80% y el de grasa (soxhlet) cerca de 0.7%. Las muestras son polvos ordinarios, en los cuales mediante un vidrio de aumento pueden observarse fibras del tejido y partículas de espina. Las muestras de harina de pescado no se secan antes del análisis.

Preparación de las Muestras

Se colocan cerca de 5 g de la muestra de harina de pescado en un crisol de platino y se calcinan a 450°C en un horno eléctrico. Los residuos se mezclan por trituración en un matraz de ágata, para después pasar por un tamiz malla 270. Este paso de calcinación concentra cerca de 10 veces las trazas del elemento. Las muestras también se destruyen por calcinación húmeda, estas se atacan con ácido nítrico y solución de peróxido de hidrógeno. Las muestras y una solución blanco se aforan a 50 ml con agua.

Procedimiento

Antes de empezar a tomar las medidas, la lámpara de cátodo hueco y el Corrector de Fondo son calentados por 15 minutos. El flujo de argón através del horno de grafito se ajusta a 0.36 l min^{-1} , siendo la longitud de onda para el plomo de 217.0 nm. Las condiciones de operación para el horno de grafito son las siguientes: a) en todos los casos secar a 100°C por 30 segundos. b) calcinar a 450°C por 60 segundos. c) atomizar a 1950°C por 30 segundos. d) limpiar a 1950°C.

De las muestras sólidas o precalcinadas se pesan de 0.3 a 6.0 mg en pequeñas palas de mano de tantalio y se colocan en la mitad del horno. Las palas se pesan dos veces y el horno se coloca en posición de pre-ajuste. Dos porciones de la muestra se atomizan sin la adición de solución standard.

De los datos de absorción integrada, la posición de la curva de adición standard, la intercepción en la abcisa y la desviación standard del valor encontrado se deducen por el método de mínimos cuadrados. Se grafican para este metal dos curvas de adición standard.

Los análisis de la solución muestra se basan en el uso de la adición standard. De los 50 ml de solución muestra se toman cuatro muestras de 4 ml y se transfieren a frascos muestra; a uno de los frascos se le añade 1 ml de agua, a los otros tres, 1 ml de la solución metálica de variadas concentraciones. Las series de soluciones y blancos son atomizadas en flama de aire-acetileno. Los promedios y las desviaciones standard relativas se calculan a partir de los resultados de adición de la curva standard.

Los datos analíticos de estas determinaciones se encuentran en la Tabla 31.

METODO V.

Aparatos:

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
- b) Bomba de descomposición Uni-seal.

Reactivos:

- a) Acido Nítrico.- 0.1 M.

Método:

Para poder determinar plomo el tejido de pescado homogenizado se seca a 105°C. La muestra se pesa en un vaso de Teflón de la bomba de descomposición Uni-seal se digiere con ácido nítrico concentrado y se calienta por 1 hr. a 130°C. La digestión ácida ya fría se evapora a sequedad se afora a un volumen standard de 10 ml con HNO_3 0.1 M y se analiza por espectrofotometría de Absorción Atómica. La ventaja de la bomba de descomposición es la rápida y completa digestión del material biológico, especialmente materia grasa. Todos los análisis deberán hacerse por duplicado y algunos por triplicado empleando el mismo método que el de las muestras, se preparan los blancos y standards por triplicado. No se detectan interferencias de otros iones cuando las muestras de pescado fueron tratadas mediante soluciones fijadoras con soluciones standard. (Tabla 32)

DETERMINACIONES DE ZINC

METODO I

Aparatos.-

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica.- Equipado con un quemador de una sola ranura (slot) capaz de operar con flama de aire acetileno, lectura de concentración digital o una hoja de registro de 10 mv y capaz de operar a una longitud de onda de 213.9 nm.
- b) Vasos para calcinación.- Vasos (Pyrex o de cuarzo) de 150-200 ml y vidrios de reloj para cubrirlos.
- c) Mufla con temperatura controlable de 200-600°C con una variación de $\leq 10^{\circ}\text{C}$.

Reactivos.-

- a) Acido Nítrico.- Bidestilado.
- b) Acido sulfúrico diluido al 15% (ACS)
- c) Acetato de n-butil (BuOAc).- grado espectro.
- d) Pirrolidincarboditioato de amonio (APCD).- al 1% ($^w/v$)
Disolver 2.00 g en 200 ml de agua, remover el ácido libre insoluble y otras impurezas mediante 2 ó 3 extracciones con 10 ml de butil acetato (preparar a diario la cantidad que se vaya a utilizar y manténgase en refrigeración).
- e) Buffer de citrato.- citrato de sodio 1.2 M y ácido cítrico 0.7 M. Disuelva 80.9 g de ácido cítrico (grado ACS) y 176.4 g de citrato de sodio en 500 ml de agua (procurando emplear citrato de sodio de la más alta pureza). Si se sospecha de contaminación por Pb o Cd purificar la solución buffer mediante extracción con APCD.

- f) Solución Indicadora Verde Bromocresol.- al 0.1% (w/v)
Transferir a un matraz volumétrico de 100 ml, 0.100 g. de verde bromocresol, sal de sodio y aforar a volumen (100 ml) con agua.
- g) Solución Patrón de Zinc.- 100 μ g/ml. Disolver 1.000 g de metal puro (99.9%) de zinc en la mínima cantidad de HCl (1+ 1) y afore a 1 lt. con HCL al 1%.

Calcinación.

Pesar 10 g de la muestra en un vaso de calcinación, añada 20 ml de H_2SO_4 al 15% y agite con una varilla de vidrio. Prepare por duplicado reactivos blancos, por cada diez muestras, incluyendo la de ácido sulfúrico, agua adicional y HNO_3 , empleados en la calcinación. Trabaje (o maneje) los reactivos blancos de la misma manera que las muestras; cubra los vasos con vidrios de reloj y seque (a H_2SO_4) a 105°C en una estufa, baño de maría, o bien bajo una lámpara de infrarojo. Coloque las muestras ya secas en una mufla a 200°C y mantenga esta temperatura por 1 hora, incrementando la temperatura a 300°C en incrementos de 50°C por hora, manteniendo esta temperatura (300°C) por espacio de 2 horas y elevando la temperatura en incrementos de 50°C por hora hasta llegar a 475°C en que se mantiene esta temperatura durante 16 horas.

Deje enfriar los residuos a temperatura ambiente (El carbón incombustible que se indica mediante cenizas gris negruscas, son removidas por tratamiento con ácido nítrico). Humedezca el residuo con una mínima cantidad de agua y añada 1 ml de HNO_3 , seque sobre una parrilla caliente incrementando gradualmente la temperatura hasta obtener cenizas blancas. Deje enfriar los residuos a temperatura ambien-

te y si es necesario repita el tratamiento con HNO_3 . Disuelva el residuo ya seco y frío añadiendo al vaso 1 ml de HNO_3 y 10 ml de agua favoreciendo la disolución por calentamiento de las muestras sobre una parrilla caliente (quedando residuos insolubles).

Transfiera cuantitativamente a un matraz volumétrico de 100 ml el residuo y la solución, añada nuevamente al vaso de calcinación 1 ml de HNO_3 y 10 ml de agua y transfíeralo al matraz. Lave en repetidas ocasiones el vaso con agua y transfiera los lavados al matraz volumétrico de 100 ml aforando a volumen con agua.

Técnica de Aspiración Directa

Soluciones Standard:

Para preparar las soluciones standard conque se va a trabajar diluya apropiadamente cada solución patrón con HNO_3 al 1% para fijar las concentraciones del elemento en la solución muestra y consistente en prevenir absorbancia standard de desviación de linealidad: sobre límite de linealidad ($\mu\text{g}/\text{ml}$), para el Zinc es aproximadamente 1.6. Prepare el reactivo blanco y 6 diferentes standards para el elemento que se va a determinar (Zn). Prepare las soluciones standard de manera que sean HNO_3 al 1%.

Determinación:

Emplear flama de aire acetileno (azul oxidante) y velocidades de flujo de gas recomendadas por el fabricante. Ajuste el espectrofotómetro de absorción atómica para una señal máxima de 213.9 para

Zn. Aspire en la flama la muestra y las soluciones standard, así como también los blancos, y registre las absorbancias. Si fuera necesario diluya la solución muestra de manera que la absorbancia se encuentre en la región lineal de las medidas. Mantenga mediante dilución la concentración ácida. Corrija todas las absorbancias de los standars y de las muestras, substrayendo con absorbancias blanco apropiadas. Prepare la curva standard graficando absorbancia contra concentración del standard ($\mu\text{g/ml}$) y optimizando por mínimos cuadrados. Determine la concentración del elemento en $\mu\text{g/ml}$ de la curva standard empleando la absorbancia neta de la muestra. (Tablas 33, 34 y 35).

Cálculos:

Calcule la concentración ppm ($\mu\text{g/g}$) de los elementos en la muestra, empleando las siguientes ecuaciones:

Directo:

$$\text{Elemento ppm} = \frac{(\mu\text{gelemento/ml de la curva}) \times D}{w}$$

de donde:

w = g de la muestra y

D = 100 ml, si la solución muestra no fué diluída y si fué diluída entonces:

$$D = \left(\frac{\text{vol. final}}{\text{vol. de la alícuota}} / 100 \text{ ml} \right).$$

METODO II

Aparatos:

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica
- b) Combustible; mezcla de aire acetileno
- c) Lámparas de cátodo hueco, tipo multi-elemento
- d) Parámetros de Operación: 213.9

Reactivos:

- a) Acido Nítrico concentrado (G.R.)
- b) Acido Nítrico diluido.

Procedimiento: (Preparación de la Muestra).

Los camarones se limpian y se lavan muy bien con agua destilada. Las muestras se colocan en vasos limpios y se secan en una estufa a 80°C durante 48 horas. Las muestras de camarón se combinan pulverizándolas en un mortero de vidrio. Se pesan muestras alícuota de 0.2 ± 0.0005 g que se colocan en crisoles. Los crisoles se colocan en una mufla a una temperatura de 200°C hasta que se carbonizan, una vez efectuado este paso, se eleva la temperatura a 550°C y se calcinan durante 16 horas. A cada crisol conteniendo las cenizas se le agrega 0.50 ml de ácido nítrico concentrado (grado reactivo) y diluido 1 + 1 con agua destilada hasta completa disolución. La solución de cenizas ácidas se diluye 1 + 10. Las soluciones se analizan mediante técnicas de absorción atómica standard. (Tablas 36, 37, 38, 39 y 40)

METODO III.

Aparatos:

- a) Espectrofotómetro de Absorción Atómica.
- b) Bomba de descomposición Uni-seal.

Reactivos:

- a) Acido Nítrico.- 0.1 M

Método:

Para poder determinar zinc, el tejido de pescado homogeneizado se seca a 105°C. La muestra se pesa en un vaso de Teflón de la bomba de descomposición Uni-seal se digiere con ácido nítrico concentrado y se calienta por 1 hr a 130°C. La digestión ácida ya fría se evapora a sequedad, se afora a un volumen standard de 10 ml con HNO_3 0.1 M y se analiza por espectrofotometría de absorción atómica.

La ventaja de la bomba de descomposición es la rápida y completa digestión del material biológico, especialmente materia grasa. Todos los análisis deberán hacerse por duplicado y algunos por triplicado. Empleando el mismo método que el de las muestras, se preparan los blancos y standards por triplicado. No se detectan interferencias de otros iones cuando las muestras de pescado fueron tratados mediante soluciones fijadoras con soluciones standard (Tabla 41)

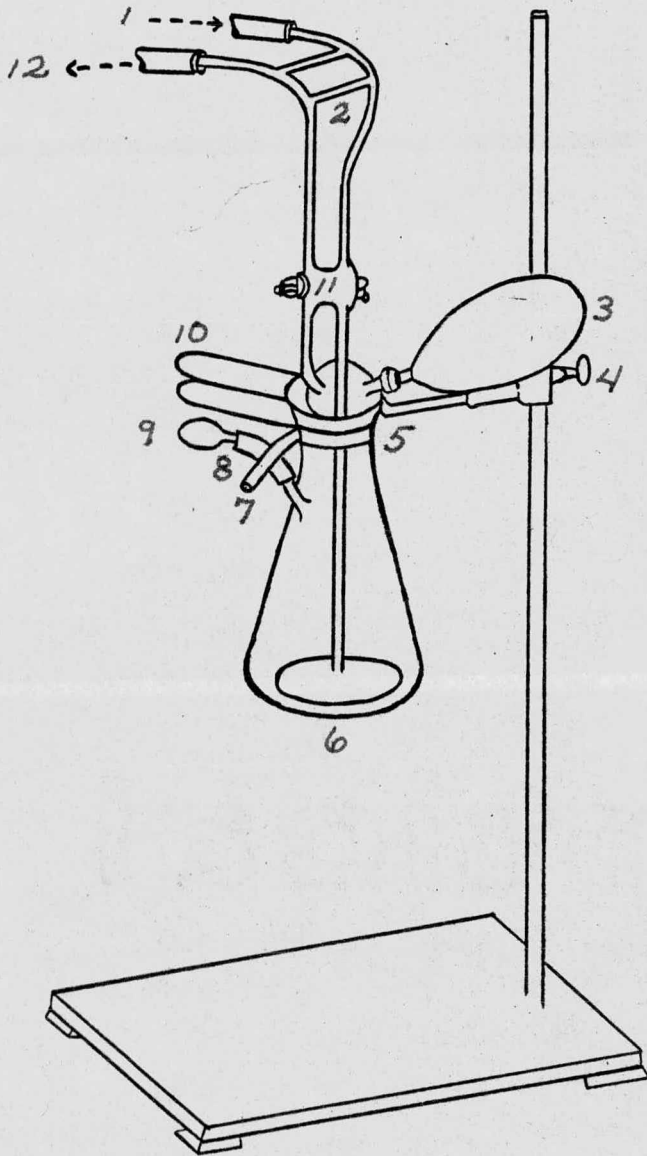


DIAGRAMA I.
GENERADOR DE HIDRURO.

PARTES DE QUE CONSTA EL DIAGRAMA I

- 1 ENTRADA
- 2 LINEA DE PASO DEL ARGON
- 3 DEPOSITO DE RESERVA
- 4 SOPORTE
- 5 JUNTA CON ANILLO "O"
- 6 MATRAZ ERLLENMEYER DE 125 ml. MODIFICADO
- 7 MANGUERA DE SOPORTE
- 8 MANGUERA DE HULE
- 9 DOSIFICADOR DE RESERVA
- 10 ABRAZADERA 35
- 11 LLAVE DE 4 PASOS
- 12 SALIDA



IV RESULTADOS

TABLA 1

Arsénico en extracto de pescado empleando los métodos del Hidruro y del Horno de Grafito, con y sin calcinación húmeda.

METODO	RESULTADOS (mg As)	PROMEDIO + desv.est.
Hidruro (muestra digerida)	3.4 3.8 3.3	3.5 ± 0.25
Horno de Grafito (muestra calcinada húmeda)	3.5 3.3 3.65	3.5 ± 0.16
Horno de Grafito (muestra sin calci- nación húmeda)	3.3 3.6 3.5	3.5 ± 0.15

TABLA 2

Niveles determinados (ppm) en muestras de Almejas y Ostiones.

MUESTRA	TIPO DE MUESTRA	CADMIO (ppm)
A	Almeja	0
B	Ostión ✓	1.74 ✓
C	Ostión ✓	0 ✓
D	Almeja	0.79
E	Ostión	0 ✓
F	Almeja	0
G	Almeja	0.79
H	Ostión	1.74 ✓

TABLA 3

Valores empleados para calcular las recuperaciones: la suma de los niveles determinados más el resultado promedio de las muestras no determinadas*

MUESTRA	TIPO DE MUESTRA	CONC. ESPERADA EN ppm DE CADMIO.
A	Almeja	0.04
B	Ostión	2.25 ✓
C	Ostión	0.51 ✓
D	Almeja	0.83
E	Ostión	0.51 ✓
F	Almeja	0.04
G	Almeja	0.83
H	Ostión	2.25 ✓

* Las muestras C y F corresponden a los niveles no determinados.

TABLA 4

Resumen de los resultados analíticos para Cadmio.

Estadística	MUESTRAS			
	A	B	C	D
No. de análisis	8	12	11	12
Prom. en ppm	0.02	2.16	0.51	0.83
Desv. est., ppm	0.03	0.07	0.07	0.08
Recup. %	64.1	96.1	100.0	100.1
Coef. de var. %	120.4	3.4	13.5	9.6
	E	F	G	H
No. de análisis	11	8	12	12
Prom. en ppm	0.55	0.04	0.83	2.14
Desv. est., ppm	0.11	0.02	0.08	0.05
Recup. %	107.1	100.0	99.3	95.1
Coef. de var. %	20.8	65.9	9.5	4.2

TABLA 5

Resultados de la determinación de Cadmio en Pescado y Ostiones.

PESCADO

Muestra	0.05 ppm		0.1 ppm		0.50 ppm	
	ppm encontradas	% de recup.	ppm encontradas	% de recup.	ppm encontradas	% de recup.
1	0.05	100	0.08	80	0.44	88
2	0.05	100	0.10	100	0.49	98
3	0.00	-	0.09	90	0.42	84
4	0.05	100	0.09	90	0.43	86
5	0.05	100	0.10	100	0.44	88
Promedio		100		92		88.8
Desv. est.		0		8.4		5.4
Coef. de var.		-		8.2		6.1

OSTIONES

Muestra	0.58 ppm		1.32 ppm		2.02 ppm	
	ppm encontradas	% de recup.	ppm encontradas	% de recup.	ppm encontradas	% de recup.
1	0.04	76	1.14	86	1.76	83.4
2	0.37	64	1.15	86	1.32	65
3	0.63	109	1.05	90	0.91	45
4	0.61	105	1.56	118	2.45	121
5	0.52	90	1.23	93	1.99	99
Promedio		88.8		94.6		83.4
Desv. est.		19.0		14.8		29.5
Coef. de var.		21.4		15.9		35.4

TABLA 6

Recuperación de Cadmio en Pescados empleando las técnicas de cal
cinación seca y digestión húmeda.

Muestra	$\mu\text{g/g}$ del elemento añadido	CALCINACION SECA		DIGESTION HUMEDA	
		$\mu\text{g/g}$ encont.	% recup.	$\mu\text{g/g}$ encont.	% recup.
Atún	-	0,02	<	0,02	-
	0.10	0.11	92	0.10	83
	0.20	0.20	91	0.22	100
Salmón	-	0.01	-	0.01	-
	0.10	0.09	90	0.10	91
	0.20	0.19	95	0.20	95
Sardinas	-	0.01	-	0.01	-
	0.10	0.10	100	0.09	90
	0.20	0.20	100	0.17	85

TABLA 7

Resultados analíticos de cadmio en harina de pescado.

	Muestreo Sólido		Curva de ad.est.II		Atomización en la flama	
	Curva de ad.est.I \bar{x}^a	S_r^b	\bar{x}^-	S_r	\bar{x}^-	S_r
Harina de Pcd. (caballa)	0.29	13	0.26	19	0.28	7
Harina de Pcd. (fice azul)	0.15	30	0.13	19	0.15	6
Harina de Pcd. (capelin)	0.35	17	0.40	18	0.40	10
Harina de Pcd. (capelin extrac- to de hexano)	0.17	17	0.20	15	0.17	6

\bar{x}^a , promedio en ppm.; S_r^b , desviación standard relativa.

TABLA 8

Temperatura de programación en el Horno de Grafito
para la determinación de Cadmio

1) Paso; secado pirrolisis atomización limpieza enfriamiento

Cd en una solución de pirrolidín ditiocarbamato de amonio en CCl_4

Tiempo (seg)	51	(46 + 51	15	18	90
dig.	28	80	variable	480	-

Cd en una suspensión de músculo de pescado

tiempo (seg)	78	(46 + 51	15	15	90
dig.	28	65	300	450	-

TABLA 9

Reproductibilidad en las medidas de Cadmio en Soluciones de APDC en CCl_4 +

No.	CON LA VENTANA DE CUARZO		
	altura del pico (mm)	ppb Cd	ppb*
1	71	2.22	0.23
2	67	1.98	0.01
3	67	1.98	0.01
4	59	1.55	0.44
5	68	2.03	0.04
6	72	2.28	0.29
7	68	2.03	0.04
8	68	2.03	0.04
9	70	2.15	0.16
10	66	1.92	0.07

media 67.6 mm--1.99 ppb
 desv. media 0.13 ppb --6.7%
 desv. max. --14.5%

+ Atomización a 300 dígitos
 * De la media

No.	SIN LA VENTANA DE CUARZO		
	altura del pico	ppb Cd	ppb*
1	102	1.89	0.11
2	113	2.40	0.40
3	101	1.84	0.16
4	101	1.84	0.16
5	86	1.18	0.87
6	109	2.22	0.22
7	107	2.12	0.12
8	106	2.08	0.08
9	112	2.36	0.36
10	105	2.03	0.03

media 104.2 mm--2.0 ppb
 desv. media 0.236 ppb--12.3%
 desv. max. --41%

+ Atomización a 300 dígitos
 * De la media

TABLA 10

Comparación de la Reproductibilidad con y sin Ventana de Cuarzo

Muestra	Conc. de Cd ($\mu\text{g/l}$)	Paso de Atomiz. (dígitos)	Desviación de las medidas (%)			
			Sin Ventana de media	Cuarzo max.	Con Ventana de media	Cuarzo max.
Agua de mar al 5%	2.00	200	7.9	21	6	14
		220	5.8	14	3.1	6.5
		270	8.7	16	4.9	7.0
		300	10.4	25	6.4	13
Agua de mar al 10%	0.50	220	21.6	71	10.0	23
		270	73.0	100	47.7	100
Extracto (del APDC)	2.00	250	10.0	26	7.8	19
		300	12.3	41	6.7	22
		350	44.9	81	13.5	27
Materia Orgánica después de combus- tión húmeda	0.50	300	17.0	40	10.4	15
	2.00	300	4.3	11	2.9	7.5
Materia Orgánica homogeïnizada	2.00	300	14.7	39	12.9	30

TABLA 11

Metales traza en pescado (Cadmio)

Especies	No. de análisis individuales.	Peso Seco (%)	Concentración (ppm/peso seco)
Sardinella	16	24.8	0.6
aurita	7	25.1	0.6
	8	29.7	0.6
	30	31.8	0.6
	4	26.8	0.5
Saurida	4	25.4	0.3
undosquamis	3	25.4	0.3
	1	24.4	0.4
	1	24.4	0.4
	10	24.1	0.3
	4	24.5	0.3
	3	24.3	0.2
	4	24.0	0.2
	3	23.2	0.2
Merluccius	2	20.5	0.2
merluccius	2	21.4	0.2
	3	21.4	0.3
	1	21.4	0.3
Epinephelus	1	23.3	0.1
aeneus	1	23.1	0.2
	1	21.5	0.2
Epinephelus	1	18.8	0.1
guaza			
Mullus	18	20.4	0.7
barbatus	2	21.4	0.6
	10	24.7	0.2
Upeneus	5		0.3
moluccensis	3	27.0	0.4
	10	23.8	0.2
Diplodus	6	23.4	0.3
vulgaris			
Sphyaena	4	26.8	0.3
sphyaena	2	24.5	0.3
Siganus	10	25.1	0.2
rivulatus			
Solea	10	23.6	0.2
solea			

TABLA 12

Recuperación de Cobalto añadido a las muestras de Saithe
(Pollachius virens)

Añadido	$\mu\text{g Co}$ Encontrado	Porcentaje de recuperación.
0.0	0.28	-
1.0	1.27	99
1.0	1.24	96
1.0	1.22	94
2.0	2.22	97
2.0	2.22	97
2.0	2.17	94

TABLA 13

Cobalto en tres muestras de pescados*

	Sand eel (<i>Ammodytes tobianus</i>)	Saithe (<i>Pollachius virens</i>)	Ballan wrasse (<i>Lebrus berggyita</i>)
Rango ($\mu\text{g/g}$ Col)	0.070-0.085	0.020-0.038	0.068-0.080
Media ($\mu\text{g/g}$ Col)	0.075	0.028	0.072
Desv. Standard	\pm 0.0056	\pm 0.0040	\pm 0.0041
Coef. de Var. (%)	7.46	14.23	5.69

* N = 6

TABLA 14

Niveles determinados (ppm) en muestras de Almejas y Ostiones.

MUESTRA	TIPO DE MUESTRA	COBRE (ppm)
A	Almeja	19.8
B	Ostión	0
C	Ostión	0
D	Almeja	19.8
E	Ostión	43.5
F	Almeja	0
G	Almeja	0
H	Ostión	43.5

TABLA 15

Valores empleados para calcular las recuperaciones:
la suma de los niveles determinados más el resulta-
do promedio de las muestras no determinadas*

MUESTRA	TIPO DE MUESTRA	CONC. ESPERADA EN ppm DE COBRE
A	Almeja	23.7
B	Ostión	7.6
C	Ostión	7.6
D	Almeja	23.7
E	Ostión	51.1
F	Almeja	3.9
G	Almeja	3.9
H	Ostión	51.1

*Las muestras C y F corresponden a los niveles no de-
terminados.

TABLA 16

Resultados analíticos de cobre en harina de pescado.

	Muestreo Sólido				Atomización	
	Curva de ad.est. I		Curva de ad.est. II		en la flama	
	\bar{x}^a	s_r^b	\bar{x}	s_r	\bar{x}	s_r
Harina de Pcd. (caballa)	3.9	30	3.5	20	4.0	7
Harina de Pcd. (fice azul)	3.6	6	3.4	9	3.8	5
Harina de Pcd. (capelin)	4.3	13	4.3	7	4.5	7
Harina de Pcd. (capelin extrac to de hexano)	4.9	9	5.0	6	4.8	12

\bar{x}^a , promedio en ppm. s_r^b , desviación standard relativa.

TABLA 17

Relación entre el peso de la muestra a la concentración del elemento (peso seco ppm) en muestras completas de Camarón.

Temperatura a 550°C durante 16 hrs.		
Peso de la Muestra (g)	Cobre (ppm)	Promedio
0.050	41	
	37	39
0.100	54	
	56	55
0.200	44	
	41	43
0.300	41	
	44	43
Desv. relativa standard	0.16	

TABLA 18

Estudio del tiempo en muestras completas de 0.200 g.
de Camarón.

Las concentraciones son en ppm peso seco. Las muestras
fueron calcinadas en una mufla a 550° C.

Tiempo de calcinación (hrs.)	Cobre (ppm)	Promedio
4	54	
	39	47
8	35	
	41	38
12	39	
	42	41
16	41	
	39	40
Desv. relativa standard. 0.16		

TABLA 19

Comparación de la eficacia de calcinación a baja temperatura contra el procedimiento de oxidación.

Muestras completas de 0.200 g. concentración en ppm (peso seco)

Cobre

Calcinación a baja Temp.	50
	47
	48
Promedio	48
Procedimiento de Oxidación	46
Seca	
	50
Promedio	48
Desv. relativa standard	0.16

TABLA 20

La eficacia relativa de tres diferentes disolventes para cenizas.

Las muestras fueron de 0.200 g de camarón entero. La calcinación a 550°C, durante 16 hrs. La ceniza fué disuelta en 0.50 ml de disolvente. Las concentraciones en ppm (peso seco).

Disolvente	Cobre (ppm)	Promedio
Acido nítrico	51	51
Acido clorhídrico	49	
	57	53
Agua regia	47	
	52	49
Desv.rel.ativa standard	0.16	

TABLA 21

Precisión del método en la concentración de Cobre
(ppm peso seco).

Temperatura de calcinación a 550°C

Tipo de Muestra	Cobre (ppm)
Camarón entero	41
	50
	42
	48
	43
	47
	59
	55
	41
	46
	40
	39
	49
	64
	43
-	-
Promedio standard	47
Desv. standard	\pm 7.3
Desv. Relativa standard	0.16

TABLA 22

Metales traza en pescados (Cobre)

Especies	No. de análisis individuales	Peso Seco (%)	Concentración (ppm/peso seco)
Sardinella	16	24.8	3.4
aurita	7	25.1	6.0
	8	29.7	4.7
	30	31.8	2.8
	4	26.8	4.9
Saurida	4	25.4	1.3
undosquamis	3	25.4	0.9
	1	24.4	0.7
	1	24.4	3.9
	10	24.1	6.4
	4	24.5	2.5
	3	24.3	2.0
	4	24.0	2.5
	3	23.2	2.4
Merluccius	2	20.5	5.2
merluccius	2	21.4	2.9
	3	21.4	3.8
	1	21.4	3.1
Epinephelus	1	23.3	5.4
aeneus	1	23.1	2.6
	1	21.5	2.6
Epinephelus	1	18.8	3.3
guaza			
Mullus	18	20.4	3.4
barbatus	2	21.7	3.2
	10	24.7	0.4
Upeneus	5		5.0
moluccensis	3	27.0	8.3
	10	23.8	4.5
Diplodus	6	23.4	4.2
vulgaris			
Sphyraena	4	26.8	23.5
sphyraena	2	24.5	4.8
Siganus	10	25.1	3.1
rivulatus			
Solea	10	23.6	1.4
solea			

TABLA 23

Metales traza en pescado (Cromo)

Especies	No. de análisis individuales	Peso Seco (%)	Concentración (ppm/peso seco)
Sardinella	16	24.8	3.4
aurita	7	25.1	3.4
	8	29.7	2.2
	30	31.8	2.1
	4	26.8	2.5
Saurida	4	25.4	1.4
undosquamis	3	25.4	1.2
	1	24.4	1.7
	1	24.4	1.7
	10	24.1	2.2
	4	24.5	0.9
	3	24.3	0.6
	4	24.0	0.8
	3	23.2	1.0
Merluccius	2	20.5	2.2
merluccius	2	21.4	2.3
	3	21.4	2.7
	1	21.4	2.3
Epinephelus	1	23.3	
aeneus	1	23.1	1.0
	1	21.5	
Epinephelus	1	18.8	2.4
guaza			
Mullus	18	20.4	2.8
barbatus	2	21.4	4.9
	10	24.7	2.9
Upeneus	5		4.1
moluccensis	3	27.0	2.0
	10	23.8	2.3
Diplodus	6	23.4	1.0
vulgaris			
Sphyraena	4	26.8	2.0
sphyraena	2	24.5	1.7
Siganus	10	25.1	1.4
rivulatus			
Solea	10	23.6	1.1
solea			

TABLA 24

Niveles determinados (ppm) en muestras de Almejas
y Ostiones.

Muestra	Tipo de Muestra	Plomo (ppm)
A	Almeja	0
B	Ostión	1.74
C	Ostión	0
D	Almeja	0.79
E	Ostión	0
F	Almeja	0
G	Almeja	0.79
H	Ostión	1.74

TABLA 25

Valores empleados para calcular las recuperaciones:
La suma de los niveles determinados más el resulta-
do promedio de las muestras no determinadas*

Muestra	Tipo de Muestra	Conc. esperada en ppm de Plomo
A	Almeja	0.13
B	Ostión	1.85
C	Ostión	0.11
D	Almeja	0.92
E	Ostión	0.11
F	Almeja	0.13
G	Almeja	0.92
H	Ostión	1.85

* Las muestras C y F corresponden a los niveles no determinados.

TABLA 26

Resumen de los resultados analíticos para Plomo

Estadística	MUESTRAS			
	A	B	C	D
No. de análisis	12	12	12	12
Prom. en ppm	0.11	1.88	0.11	0.80
Desv. est. ppm	0.08	0.14	0.07	0.08
Recup. %	85.5	101.5	100.0	86.7
Coef. de Var. %	71.6	7.3	64.4	9.9
	E	F	G	H
No. de análisis	12	12	12	12
Prom. en ppm	0.11	0.13	0.93	1.53
Desv. est. ppm	0.07	0.08	0.13	0.32
Recup. %	93.9	100.0	101.3	88.0
Coef. de Var. %	68.9	60.3	14.3	19.7

TABLA 27

Recuperación de Plomo en pescados empleando las técnicas
de Calcinación Seca y Digestión Húmeda

Muestra	$\mu\text{g/g}$ del elemento añadido	CALCINACION SECA $\mu\text{g/g}$ encont. % recup.		DIGESTION HUMEDA $\mu\text{g/g}$ encont. % recup.	
Atún	-	0.13	-	0.14	-
	0.50	0.61	97	0.62	97
	1.00	1.08	96	1.01	89
Salmón	-	0.14	-	0.12	-
	0.50	0.60	94	0.53	86
	1.00	1.06	93	1.02	91
Sardinas	-	0.10	-	0.10	-
	0.50	0.53	88	0.52	87
	1.00	1.00	91	1.08	98

TABLA 28

Determinación de Plomo en Salmón

Muestra	Plomo añadido p.p.m.	Recuperación p.p.m.	Recup.corre- gida p.p.m.	Recup. %
1	0.0	0.4		
2	0.0	0.4		
3	0.0	0.4		
4	0.0	0.4		
5	0.0	0.4		
6	0.8	1.1	0.7	87.5
7	1.0	1.4	1.0	100.0
8	1.9	2.3	1.9	100.0
9	2.0	2.2	1.8	90.0
10	3.3	3.4	3.0	90.9
11	4.0	4.1	3.7	92.5
12	4.8	5.0	4.6	95.8
Promedio				93.8
Desviación standard				4.9
Rango				87.5-100.0

TABLA 29

Determinación de Plomo en compuesta de Salmón

Muestra	Peso g	p.p.m. encontrados
1	130.6	0.17
2	105.5	0.19
3	107.1	0.18

TABLA 30

Recuperación de Plomo en pescados

No.de análisis	Plomo añadido p.p.m.	p.p.m. Encontradas	Recup. corregida %
S A L M O N			
24	0.0	0.4 - 0.13	
5	0.0	0.4 - 0.02	
1	0.5	0.5	100.0
1	1.1	1.0	90.9
1	1.5	1.7	113.3
1	3.0	3.1	103.3
1	5.0	5.4	110.2
B A R B O			
1	0.0	0.4	
1	0.0	0.8	
1	0.0	0.8	
1	6.5	6.0	92.3
P E R C A			
1	0.0	0.4	
1	0.0	1.0	
1	0.0	1.3	
1	0.0	0.45	
1	0.0	0.4	
1	0.0	0.4	
1	0.0	0.5	
1	7.4	7.2	97.3
R E M O R A			
1	0.0	0.8	
1	8.1	7.3	90.1
S A L M O N C O H O			
1	0.0	0.8	
1	0.0	0.9	
1	0.0	0.5	
1	0.0	0.9	
1	10.5	10.9	95.2
1	0.0	0.2	
1	0.0	0.3	
1	0.0	0.8	
S A R G O			
1	0.0	0.8	
1	0.0	0.6	
1	0.9	0.6	
1	9.6	9.2	95.8
C A R P A			
1	0.0	0.8	
1	0.0	0.4	
1	0.0	0.5	
1	1.7	1.5	88.2
1	1.0	0.8	88.7
1	1.0	0.8	88.0
1	2.95	2.5	86.2

TABLA 30 (continuación)

Promedio	95.7
Desv. Standard	9.2
Rango	80.0 - 113.3

TABLA 31

Resultados analíticos de Plomo en harina de pescado.

	Muestreo Sólido		Curva de ad.est.II		Atomización	
	Curva de ad.est.I		Curva de ad.est.II		en la flama	
	X ^a	S _r ^b	X	S _r	X	S _r
Harina de Pcd. (caballa_	1.1	2.3	1.3	21	1.0	10
Harina de Pcd. (fice azul)	1.4	8	1.5	10	1.3	8
Harina de Pcd. (capelin)	1.0	12	1.1	18	0.90	10
Harina de Pcd. (capelin ex- tracto de he- xano.)	0.60	11	0.70	13	0.60	5

^aX promedio en ppm., ^bS_r desviación relativa standard.

TABLA 32

Metales traza en pescados (PLOMO)

Especies	No. de análisis individuales	Peso Seco %	Concentración (ppm/peso seco)
Sardinella aurita	16	24.8	0.6
	7	25.1	0.7
	8	29.7	0.4
	30	31.8	0.3
	4	26.8	0.5
Saurida undosquamis	4	25.4	2.8
	3	25.4	2.7
	1	24.4	2.8
	1	24.4	3.2
	10	24.1	2.7
	4	24.5	2.5
	3	24.3	0.3
	4	24.0	0.3
Merluccius merluccius	3	23.2	0.4
	2	20.5	2.6
	2	21.4	4.4
	3	21.4	2.7
Epinephelus aeneus	1	21.4	4.8
	1	23.3	0.04
	1	23.1	0.3
Epinephelus guaza	1	21.5	0.3
	1	18.8	0.3
Mullus barbatus	18	20.4	3.4
	2	21.4	3.2
	10	24.7	0.4
Upeneus moluccensis	5		5.3
	3	27.0	2.9
	10	23.8	0.3
Diplodus vulgaris	6	23.4	0.5

TABLA 32 (continuación)

Sphyraena	4	26.8	5.2
sphyraena	2	24.5	1.8
Siganus	10	25.1	0.3
rivulatus			
Solea	10	23.6	0.3
solea			

TABLA 33

Niveles determinados (ppm) en muestras de Almejas y Ostiones.

Muestra	Tipo de Muestra	Zinc (ppm)
A	Almeja	236.6
B	Ostión	0
C	Ostión	0
D	Almeja	236.6
E	Ostión	521.8
F	Almeja	0
G	Almeja	0
H	Ostión	521.8

TABLA 34

Valores empleados para calcular las recuperaciones: la suma de los niveles determinados más el resultado promedio de las muestras no determinadas*.

MUESTRA	TIPO DE MUESTRA	Conc. esperada en ppm de Zinc
A	Almeja	274.6
B	Ostión	119.0
C	Ostión	119.0
D	Almeja	274.6
E	Ostión	640.8
F	Almeja	38.0
G	Almeja	38.0
H	Ostión	640.8

* Las muestras C y F corresponden a los niveles no determinados.

TABLA 35

Resumen de los resultados analíticos para Zinc.

Estadística	MUESTRAS			
	A	B	C	D
No. de análisis	10	10	9	10
Prom. en ppm	277	117	119	269
Desv. est. ppm.	18.0	6.6	8.6	19.2
Recup. %	100.6	98.1	100.0	97.9
Coef. de var. %	6.5	5.7	7.3	7.2
	E	F	G	H
No. de análisis	10	10	10	10
Prom. en ppm	619	38	39	617
Desv. est. ppm	41.5	3.3	3.3	41.0
Recup. %	96.7	100.0	102.8	96.3
Coef. de var. %	6.7	8.6	8.3	6.6

TABLA 36

Relación entre el peso de la muestra a la Concentración del elemento (peso seco ppm) en muestras completas de Camarón.

TEMPERATURA DE 550°C DURANTE 16 HRS.		
Peso de la Muestra (g)	Zinc (ppm)	Promedio
0.050	51	
	43	47
0.100	60	
	75	67
0.200	65	
	63	64
0.300	70	
	68	69
Desv. relativa standard	0.11	

TABLA 37

Estudio del tiempo en muestras completas de
0.200g de Camarón.

Las concentraciones son en ppm peso seco. Las muestras fueron
calcinadas en una mufla a 550°C

Tiempo de calcinación (hrs)	Zinc (ppm)	Promedio
4	78	
	73	76
8	75	
	74	75
12	74	
	68	70
16	68	
	70	69
Desv. relativa standard	0.11	

TABLA 38

Comparación de la eficacia de calcinación a baja temperatura contra el procedimiento de Oxidación.

Muestras completas de 0.200 g. Concentración en ppm (peso seco).

ZINC

Calcinación a baja temperatura	66
	63
Promedio	65
Procedimiento de Oxidación Seca	65
	62
Promedio	61
Desv. relativa standard	0.11

TABLA 39

La eficacia relativa de tres diferentes disolventes para cenizas.

Las muestras fueron de 0.200 g de camarón entero. La calcinación a 550°C, durante 16 hrs. La ceniza fué disuelta en 0.50 ml de disolvente. Las concentraciones en ppm (peso seco).

Disolvente	Zinc (ppm)	Promedio
Acido Nitríco	62	62
Acido Clorhídrico	64	
	64	64
Agua Regia	67	
	65	66
Desv. relativa standard	0.11	

TABLA 40

Precisión del método en la concentración de Zinc
(ppm peso seco).

Temperatura de calcinación a 550°C

Tipo de Muestra	Zinc (ppm)
Camarón entero	60
	56
	77
	76
	64
	55
	57
	60
	61
	56
	61
	71
	53
	59
68	
Promedio standard	62
Desv. standard	<u>+7.0</u>
Desv. relativa	0.11

TABLA 41

Metales traça en pescados (Zinc)

Especies	No. de análisis individuales.	Peso Seco %	Concentración (ppm/peso seco).
Sardinella	16	24.8	81.6
aurita	7	25.1	84.3
	8	29.7	61.3
	30	31.8	40.2
	4	26.8	78.6
Saurida	4	25.4	5.3
undosquamis	3	25.4	0.5
	1	24.4	5.0
	1	24.4	7.7
	10	24.1	32.1
	4	24.5	20.2
	3	24.3	20.5
	4	24.0	32.2
	3	23.2	20.8
Merluccius	2	20.5	26.8
merluccius	2	21.4	7.9
	3	21.4	2.7
	1	21.4	12.7
Epinephelus	1	23.3	33.0
aenus	1	21.5	23.3
Epinephelus	1	18.8	25.5
guaza			
Mullus	18	20.4	14.9
barbatus	2	21.4	
	10	24.7	22.0
Upeneus	5		23.1
moluccensis	3	27.0	27.2
	10	23.8	25.1
Diplodus	6	23.4	26.5
vulgaris			
Sphyraena	4	26.8	20.7
sphyraena	2	24.5	20.2
Signus	10	25.1	25.8
rivulatus			
Solea	10	23.6	22.1
solea			

FIG. 1.
CURVA ESTANDAR PARA LOS
ESTANDARES DE As_2O_3 .

DATOS	
CONC.	ABS.
pg.	ppm.
38	1.0
85	2.3
135	3.4
210	5.1
300	8.0

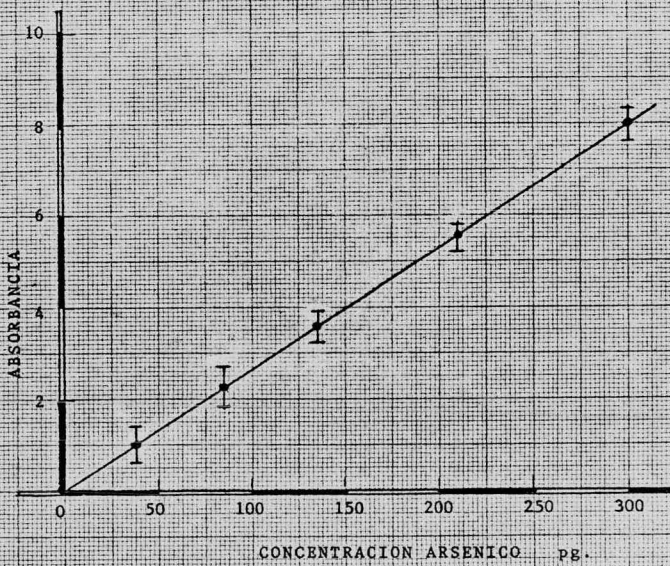


FIG. 2.
CURVA ESTANDAR PARA LOS
ESTANDARES DE As_2O_3

DATOS	
CONC.	ABS.
ng.	ppm.
0	0
1	2.4
3	7.4
5	12.2
7	17.7

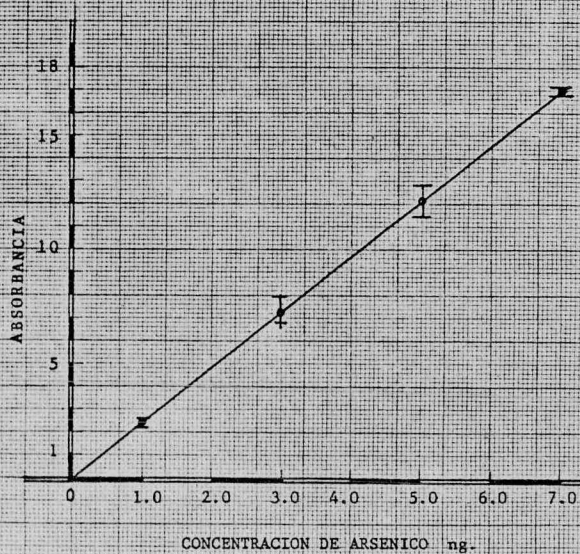


FIG. 3.
(A) ARSENICO EN DIGESTION ACIDA.
(B) NO DIGERIDA.
(C) EXTRACTOS DE PESCADOS Y EL EXTRACTO NO DIGERIDO POR EL METODO DE LAS ADICIONES.

D A T O S

A		B		C	
CONC.	ABS.	CONC.	ABS.	CONC.	ABS.
ng.	ppm.	ng.	ppm.	ng.	ppm.
0.6	2.2	0.9	3.0	0.0	3.0
0.9	3.6	1.6	5.0	0.9	6.2
1.4	5.4	2.3	7.0	2.0	9.8
1.8	7.0	3.1	9.8	3.0	13.2
2.5	9.4	4.0	12.9		
3.1	11.6	5.0	16.0		

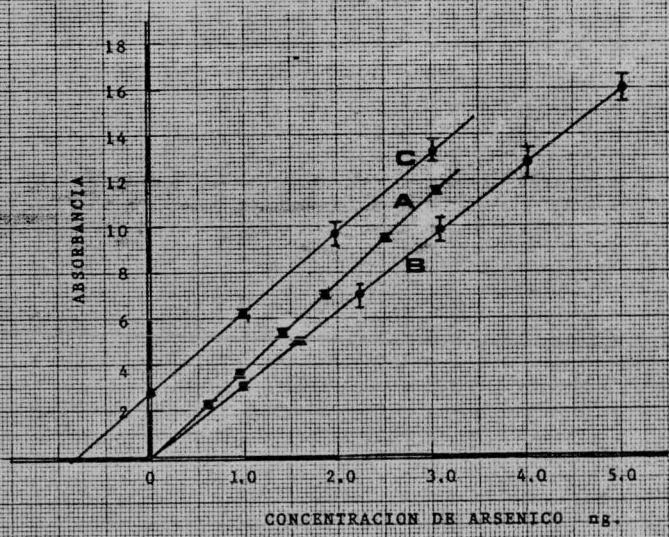


FIG. 4

CALIBRACION DE LA CURVA MOSTRANDO POR EXTRAPOLACION LA DETERMINACION DE COBALTO EN 10 g. DE TEJIDO DE SAI THE.

DATOS

CONC.	ABS.
$\mu\text{g.}$	ppm.
1	2.8
2	4.9
3	7.0
4	9.3

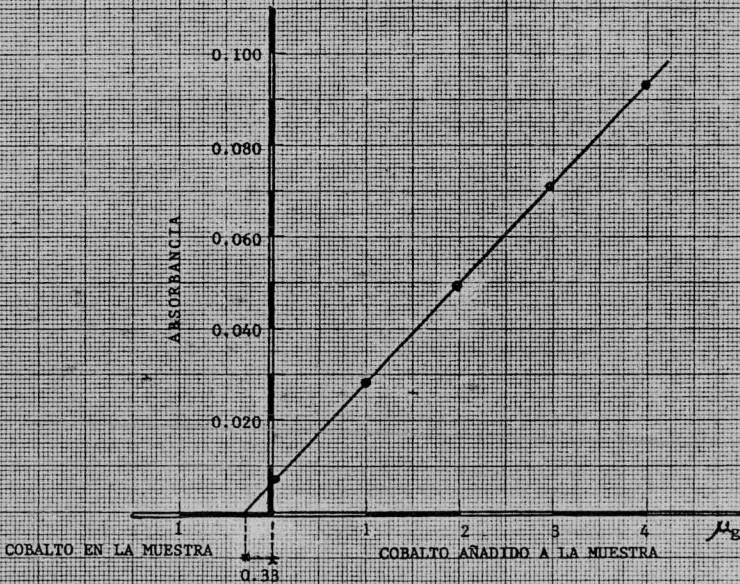
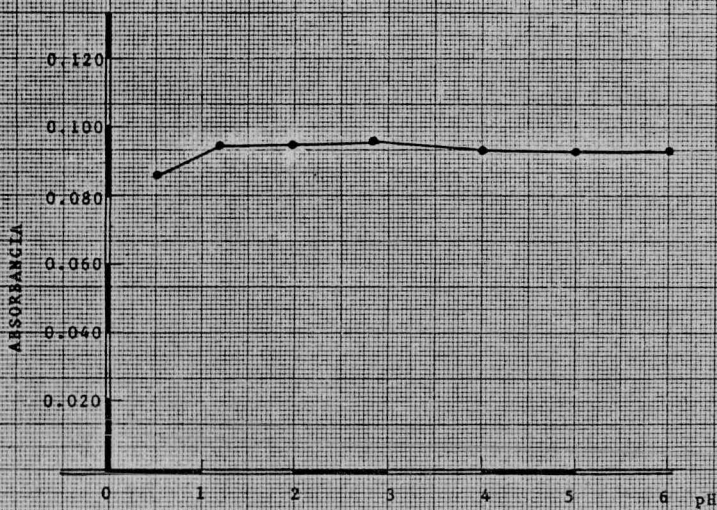


FIG. 5. EFECTO DEL pH EN LA EXTRACCIÓN DE COBALTO.

DATOS

pH	ABS. ppm.
0.5	0.086
1.4	0.096
2.0	0.096
2.8	0.096
4.0	0.094
5.0	0.094



En el presente trabajo se ha visto que los resultados indican claramente que estos dos procedimientos de oxidación pueden ser satisfactorios para determinar gran cantidad de elementos traza en tejidos de pescados. La técnica de oxidación seca junto con la Absorción Atómica hace que el proceso sea rápido y aplicable a un numeroso grupo de elementos traza con excepción de arsénico y mercurio donde se hace necesaria una técnica de concentración por oxidación húmeda.

- 1.- Allenby, P., Robertson J.N., y Shenton, F.C., J. Assoc. Publ. Analysts, 15 61 1977
- 2.- Analytical Methods Committee, Analyst, 92 403 (1967)
- 3.- Analytical Methods Committee, Analyst, 94 1153 (1969)
- 4.- Analytical Methods Committee, Analyst, 100 899 (1975)
- 5.- Andersson, A., Swedish J. Agric. Res., 6 145 (1976)
- 6.- Baetz, R.A., y Kenner, C.T., J. Agric. Fd. Chem., 21 436 (1973)
- 7.- Behne, D., Braetter, P., Gessner, H., et-al. Z. Anal. Chem., 278 269 (1976)
- 8.- Blood, E.R., y Grant, G.R., Anal. Chem. 47 1438 (1975)
- 9.- Borgstrom, G.
Principles of Food Science.
Vol. II Colliere - Mc-Millan Canada (1969)
- 10.- Cameron, A.G., y Hackett, D.R., J. Sci Fd Agric., 21 535 (1970)
- 11.- Capar, S.G., J. Ass. Off. Anal. Chem., 60 1400 (1977)
- 12.- Crosby, N.T., Analyst, 102 225 (1977)
- 13.- Chernoff, B., Trans. Am. Fish Soc., 104 803 (1975)
- 14.- Christian, G.D. y Feldman, F.J.
Atomic Absorption Spectroscopy
Wiley-Interscience, New York (1970)
- 15.- Delage, C., Oudart, N., y Guichard, C., Annls Pharm Fr. 34 315 (1976)
- 16.- Down, J.L., y Gorsuch, T.T., Analyst, 92 398 (1967)
- 17.- Fernandez, F.J., y Manning, D.C., At. Absorption Newlett., 10 86 (1971)

- 18.- Freeman, H., Uthe, J.F., y Flemming, B., At. Absorption Newslett., 15 49 (1976]
- 19.- Freeman, H.C., y Uthe, J.F., At. Absorption Newslett., 13 75 (1974]
- 20.- Fricke, F.L., Rose, O.J., y Caruso, J.A., Talanta, 23 317 (1976]
- 21.- Friend, M.T., Smith, C.A., and Wishart, D., At. Absorption Newslett., 16 46 (1977]
- 22.- Gajan, R.J. Gould, J.M., Watts, J.O., et-al. J. Ass. Off. Anal. Chem., 56 876 (1973]
- 23.- Gajan, R.J., y Larry D., J. Ass. Off. Anal. Chem., 55 733 (1972]
- 24.- Gajan, R.J. y Larry D., J. Ass. Off. Anal. Chem., 55 727 (1972]
- 25.- Gajewska, R., Nabrzyski, M., y Lipka, E., Bromatol. Chem. Tokykol, 9 1 (1976]
- 26.- Gherardi, S., Bighardi, D., y Belluei, G., Industria Conserve, 51 273 (1976]
- 27.- Gherardi, S., Dall. Aglio, G., y Versitano, A., Industria Conserve, 50 284 (1975]
- 28.- Gelman, A.L., J. Sci Fd Agric., 27 520 (1976]
- 29.- Grus, S., Mikrochim Acta, 1 477 (1976]
- 30.- Holak, W., J. Ass. Off. Anal. Chem., 60 239 (1977]
- 31.- Ihnat, M., y Miller, H.J., J. Ass. Off. Anal. Chem., 60 813 (1977]
- 32.- Jones, P.D., y Newman, E.J., Analyst, 87 637 (1962]
- 33.- Julshamn, K., y Braekkan, O.R., At. Absorption Newslett., 12 139 (1973]
- 34.- Knaver, G.A., Analyst, 95 476 (1970]

- 35.- Kurokawa, M., Kaneko, M., Nishiyama, N., et-al. Eisei Kagaku, 21 77 (1975)
- 36.- Langmyhr., F.J., y Aamodt, J., Anal. Chim. Acta, 87 483 (1976)
- 37.- Leblane, P.J., y Jackson, A.L., J. Ass. Off. Anal. Chem. 56 383 (1973)
- 38.- Lord, D.A., McLaren, J.W., y Wheeler, R.C., Anal. Chem. 49 257 (1977)
- 39.- Lunde, G., y Paus, P.E., Analyt. Lett., 7 363 (1974)
- 40.- Maurer, J., Z. Lebensm. Unters Forsch 165 1 (1977)
- 41.- Meranger, J.C., y Somers, E., Bull. Envir. Contam. Toxicol., 3 360 (1968)
- 42.- Mohadjerani, H., y Hauser, E., Fleischwirts chatt, 56 258 (1976)
- 43.- Morrison, G.H., y Talmi, Y., Anal. Chem., 42 809 (1970)
- 44.- Mueller, U., Hauser, E., Kappeler, A., et-al., Mit Geb Lebensmittelunters Hyg., 68 126 (1977)
- 45.- Nuernberg, H.W., Stoepler, M., y Valenta, P., Thalassia Jugosl., 11 85 (1975)
- 46.- O'Laughlin, J.W., Hemphill, D.D., y Pierce, J. O., Lead Zinc Res. Organ. Rep., pg. 57 dic 1977
- 47.- Oudart, N., Guichard, C., y Delage, C., J. Envir. Toxicol., 9 69 (1976)
- 48.- Pagenkopf, G.K., Newman, D.R., y Woodriff, R., Anal. Chem., 44 2248 (1972)
- 49.- Patty, F.A.
Industrial Hygiene and Toxicology
2ed. Interscience Publishers
New York (1968).

- 50.- Pearson, D., y Cox, H.E.
The Chemical Analysis of Food
7ed. Churchill Livingstone
(London 1976)
- 51.- Pratt, D.R., Bradshaw, J.S., y West, B., Proc. Utah
Acad Sci Arts, Lett., 49 23 (1972)
- 52.- Ramelow, G.A., y Balkas, T. I., Anal. Lett., 10 733 (1977)
- 53.- Rantala, R.T.T., y Larring, D.H., At. Absorption Newlett.,
16 51 (1977)
- 54.- Robinson, J.W.
Atomic Absorption Spectroscopy
Marcel Dekker, Inc.,
New York (1966)
- 55.- Roth, I., y Hornung, H., Environ. Sci. Technol., 11 265
(1977)
- 56.- Schuller, P.L., y Egan, H., FAO Rep., No. 92-5-1-0094-M-84
pag 97 (1976)
- 57.- Siemer, D.D., Koteel, P., y Jariwala, V., Anal. Chem.,
48 836 (1976)
- 58.- Siemer, D.D., Vitek, R.K., Koteel, P., et al. Anal. Lett.,
10 357 (1977)
- 59.- Sirota, G.R., y Uthe, J.F., Anal. Chem., 49 823 (1977)
- 60.- Skoog, D.A., y West, D.N.
Fundamentos de Química Analítica
Vol. II Ed. Reverte, S.A.
Barcelona (1970)
- 61.- Slavin, S., Peterson, G.E., y Lindahl, P.C., At. Absorption
Newslett., 14 57 (1975)
- 62.- Slavin, W.
Atomic Absorption Spectroscopy In Chemical Analysis
Vol. 25 John Wiley & Sons.
London (1968)

- 63.- Sperling, K.R., At. Absorption Newslett., 14 60 (1975)
- 64.- Sperling, K.R., At. Absorption Newslett., 15 1 (1976)
- 65.- Strasheim, A., Narval, E., y Butler, L.R.P., J.S. African Chem. Inst., 17 55 (1964)
- 66.- Strobel, H.A.
Instrumentación Química
1a. Ed. Editorial Limusa
México (1974)
- 67.- Talmi, Y., Anal. Chem., 46 1005 (1974)
- 68.- Talmi, Y., y Morrison, G.H., Anal. Chem. 44 1455 (1972)
- 69.- Tam, K.H., y Conacher, H.B.S., J. Environ. Sci. Health, 12 213 (1977)
- 70.- Truffert, L., Favert, M., y LeGall, Y., Ann. Falsif. Expert Chim, 69 563 (1976)
- 71.- Tuul, J., y Krisha, M., Prum. Potravin 21 119 (1970)
- 72.- Venghiattis, A.A., Spectrochim Acta, 23B 67 (1968)
- 73.- Vijan, P.N., y Wood, G.R., Analyst, 101 966 (1976)
- 74.- Willard, H.H., Merrit, L.L. Jr., y Dean, J.A.
Métodos Instrumentales de Análisis
1a. Ed. Compañía Editorial Continental
México (1967)
- 75.- Woidich, H., y Pfannhauser, W., Z. Anal Chem., 276 61 (1975)
- 76.- Woidich, H., y Pfannhauser, W., Nahrung., 21 685 (1977)
- 77.- Woidich, H., y Pfannhauser, W., Z. Lebensmittelunters U. Forsh 155 72 (1974)

TESIS CRUZ

Perú Núm. 115 Acc. 1

México 1, D. F.

Tel. 5-26-89-23