

# APLICACIÓN DE LA ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA Y LA ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA INDUCTIVO A LA DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE METALES EN KRILL ANTÁRTICO. PARTICIPACIÓN DE LABORATORIOS DE CNEA EN LA CERTIFICACIÓN DE UN MATERIAL DE REFERENCIA.

Smichowski P.<sup>1</sup>, Resnizky S.<sup>2</sup>, Marrero J.<sup>3</sup>, Farías S.<sup>1</sup>  
Comisión Nacional de Energía Atómica,  
Av. Libertador 8250, 1429-Buenos Aires, Argentina.

<sup>1</sup> Unidad de Actividad Química,  
<sup>2</sup> Unidad de Actividad Radioquímica,  
<sup>3</sup> Unidad de Actividad Geología.

## **Objetivos**

El objetivo del presente trabajo fue la aplicación de metodologías analíticas a la determinación de trazas de metales en krill antártico utilizando dos técnicas instrumentales: activación neutrónica (instrumental y con separación radioquímica) y espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente. Se evaluaron los resultados obtenidos y se compararon con los valores certificados.

## **Introducción**

La determinación de elementos esenciales (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Sn, V, Zn) y tóxicos (As, Cd, Hg, Pb) en biota antártica es importante para evaluar niveles de contaminación a escala global y regional. Los organismos marinos se encuentran entre los mayores bio-acumuladores de metales traza. Ciertos organismos como algas, mejillones, lapas, krill se utilizan frecuentemente para detectar la presencia de metales (por su capacidad de acumulación) en aguas oceánicas debido a las bajísimas concentraciones a las cuales se encuentran éstos elementos y a la imposibilidad de cuantificarlos directamente con la mayor parte de las técnicas analíticas convencionales. Para obtener resultados confiables, comparables y científicamente válidos se hace mandatorio disponer de materiales de referencia certificados (CRM) específicos. La Unidad de Actividad Química (UAQ) de la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) coordinó en Argentina la campaña de certificación de un material de referencia basado en krill antártico. El material fue colectado por el *Istituto Superiore di Sanità* (ISS, Roma, Italia) y procesado por en el *Institute for Reference Materials and Measurements* (IRMM, Geel, Bélgica). En la campaña de certificación participaron prestigiosos laboratorios internacionales (NIST, USA; NRCC, Canadá; Universidad Complutense, Madrid; Universidad de Graz, Austria; Universidad de Budapest, Hungría; ISS, Italia; Universidad de Pavía, Italia; IRMM, Bélgica y Universidad de Venecia, Italia) y la coordinación internacional estuvo a cargo del ISS. Las instituciones argentinas que colaboraron con la CNEA son las siguientes: Instituto Nacional de Tecnología Industrial (CEQUIPE, INTI), Servicio de Hidrografía Naval (SHN), Instituto Antártico Argentino (IAA), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (INQUIMAE, FCEN, UNBA).

En el presente trabajo se informan los resultados obtenidos en CNEA por activación neutrónica (NAA) y espectrometría de emisión atómica con plasma inductivo (ICP-AES), se los compara con los valores certificados y se describe brevemente la metodología utilizada.

## **Procedimientos**

### **Determinación de elementos traza utilizando la Técnica de Activación Neutrónica**

Muestras de krill (con masas de aproximadamente 250 mg) y patrones de concentraciones adecuadas fueron envasados en ampollas de cuarzo, acondicionadas en cápsulas de irradiación de aluminio e irradiadas en el Reactor RA-3 del Centro Atómico Ezeiza, durante un tiempo de 5 horas bajo un flujo de neutrones de aproximadamente  $3.10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ seg}^{-1}$ .

Posteriormente a la irradiación se utilizaron dos procedimientos diferentes: Análisis por Activación Instrumental (INAA) para la determinación de Br, Co y Se, y Separación Radioquímica (RNAA) para la determinación de As y Hg.

#### ***Determinación de As y Hg utilizando RNAA***

Cinco días después de finalizada la irradiación se realizó la destrucción de materia orgánica por calentamiento a reflujo con  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  y la coprecipitación de As y Hg bajo la forma de  $\text{HgS}$ . Para los patrones líquidos se realizó una precipitación en las mismas condiciones. Estos precipitados se midieron con un detector de radiación gamma de HPGGe (30% de eficiencia, resolución de 1.8 keV para el pico de 1332 de  $^{60}\text{Co}$ ), acoplado a un sistema analizador multicanal Canberra Series 85. Para la medición se utilizaron las energías características de los nucleídos  $^{197}\text{Hg}$  y  $^{76}\text{As}$  y se calcularon sus concentraciones aplicando un programa desarrollado en el laboratorio.

#### ***Determinación de Br, Co y Zn utilizando INAA***

Para la aplicación de la técnica instrumental las muestras se trasvasaron a recipientes adecuados y se realizaron dos mediciones a distintos tiempos de decaimiento, utilizando el mismo sistema de medición consignado anteriormente.

En la primera medición, realizada a los 10 días, se analizó Br calculándose su concentraciones a través de la medición de las energías características del  $^{82}\text{Br}$ . La segunda medición a los 25 días de decaimiento permitió analizar Co y Se utilizándose las energías características de sus nucleídos  $^{60}\text{Co}$  y  $^{75}\text{Se}$ .

### **Determinación de elementos traza utilizando espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente**

Para la determinación de trazas de metales por ICP-AES fue necesario poner en solución las muestras. Se realizó una digestión ácida asistida por microondas. Se estudiaron las mejores condiciones operativas utilizándose distintas combinaciones de mezclas ácidas, potencia aplicada y tiempo de digestión. Las condiciones operativas optimizadas están resumidas en la Tabla 1. Las muestras se analizaron por quintuplicado y cada valor es el promedio de tres medias.

Tabla 1: Condiciones operativas para la digestión por microondas

<b>Masa de muestra</b>	0.5 g
<b>Reactivos</b>	10 ml $\text{HNO}_3$ + 1 ml $\text{H}_2\text{O}_2$
<b>Ciclo de digestión</b>	600 W/2 min.; 600 W/ 2 min; 200 W/ 15 min.
<b>Volúmen final</b>	50 ml

#### **Determinación de Cu, Fe, Mn y Zn por ICP-AES**

Las soluciones obtenidas se analizaron por ICP-AES utilizando nebulización convencional. Para la calibración se prepararon patrones multielementales a partir de estándares certificados de  $1000 \mu\text{g l}^{-1}$  de los cuatro analitos y se utilizó la técnica de

homologación de matriz. Se optimizaron las condiciones operativas del instrumento para obtener la mayor relación señal/fondo.

### **Resultados**

Todas las determinaciones fueron realizadas por quintuplicado utilizando las dos técnicas analíticas y se analizó también un Material de Referencia Certificado (Tort 1, NRCC, hepatopáncreas de langosta) para verificar la validez de los procedimientos aplicados. Las concentraciones promedio (expresadas en  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de las determinaciones realizadas por ambas técnicas en la muestra de krill se encuentran detallados en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados obtenidos y valores certificados de metales traza en krill Antártico

<b>Elemento</b>	<b>Valor informado</b>	<b>Valor certificado</b>
As	4.61 $\pm$ 0.11 (RNAA)	5.03 $\pm$ 0.42
Br	263.3 $\pm$ 0.8 (INAA)	265.7 $\pm$ 1.1*
Co	0.095 $\pm$ 0.002 (INAA)	0.110 $\pm$ 0.003
Cu	65.1 $\pm$ 0.8 (ICP-AES)	64.1 $\pm$ 5.1
Fe	60.6 $\pm$ 1.5 (ICP-AES)	56.6 $\pm$ 2.8
Hg	0.016 $\pm$ 0.005 (RNAA)	0.013 $\pm$ 0.003*
Mn	4.26 $\pm$ 0.21 (ICP-AES)	4.12 $\pm$ 0.16
Se	7.25 $\pm$ 0.4 (INAA)	7.37 $\pm$ 0.91
Zn	69.9 $\pm$ 0.6 (ICP-AES)	66.0 $\pm$ 3.1

(\* Valor informativo)

### **Conclusiones**

La Tabla 2 muestra claramente que los resultados obtenidos fueron muy satisfactorios, especialmente si se tiene en cuenta la complejidad de la matriz analizada. Todos los valores informados por CNEA fueron aceptados y están incluidos en el certificado del material de referencia MURST-ISS-A2. Bromo y mercurio no fueron certificados por las discrepancias observadas entre los diferentes laboratorios intervinientes. El resultado obtenido para Hg por RNAA fue considerado aceptable por su exactitud pero poco preciso. El estudio realizado pone en evidencia que las concentraciones de metales traza en krill antártico son considerablemente superiores a los valores detectados normalmente en aguas oceánicas (Ej: Cu = 0.025-0.64  $\mu\text{g l}^{-1}$ ; Zn = 0.0007-0.588  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) lo cual es una clara prueba de la capacidad acumuladora de éste organismo.