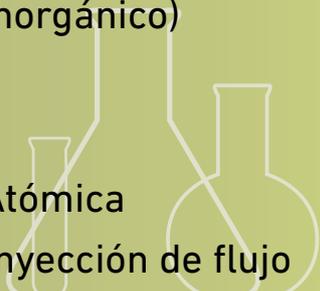


3141UY

Determinación de Mercurio total (orgánico e inorgánico)
en matrices ambientales digeridas

Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica
por generación de vapor frío con sistema de inyección de flujo



Elaborado - R. Huertas

Modificado - V. Muñoz

Revisado - A. Mangarelli, Jefe Sección Instrumental

Aprobado - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental





1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica es utilizada para la determinación de mercurio total (Hg) en matrices ambientales digeridas (aguas naturales incluyendo salobres o salinas, efluentes industriales, residuos sólidos, suelos, sedimentos, soluciones resultantes del test de toxicidad en lixiviados, etc.). El rango de trabajo para aguas naturales, efluentes industriales y la solución resultante del test de lixiviación es de 0,20-250 µg/L, siendo el límite de detección de 0,08 µg/L. Para el caso de sedimentos, residuos sólidos y suelos el rango de trabajo queda definido entre 14-17500 µg/kg (para una toma de 0,5 g de muestra), siendo el límite de detección de 3 µg/kg. En algunas matrices en particular, estos límites pueden verse modificados por características propias de la muestras, debiendo indicar el límite de reporte correspondiente.

2. REFERENCIAS

- 2.1. Manual de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.2. Manual de Gestión de Calidad – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.3. Manual de Control de Calidad Analítico – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.4. Carpeta de mantenimiento y control de equipos – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Procedimiento: “Digestión de suelos y sedimentos para la determinación de todos aquellos metales capaces de ser extraídos bajo las condiciones del ensayo.” (3262UY)
- 2.6. Procedimiento: “Digestión de muestras líquidas con turbidez mayor a 1 NTU, efluentes industriales, aguas naturales, soluciones de extracción del test de lixiviados (TCLP), etc., para la determinación del contenido total de metales.” (3238UY)
- 2.7. Procedimiento: “Simulacro de la lixiviación que ocurre cuando un residuo sólido es dispuesto en un relleno sanitario, por medio de una extracción rápida y en condiciones de pH similares al agua de lluvia, para la determinación de constituyentes no volátiles.” (3261UY)
- 2.8. Procedimiento: “Cálculo de concentración de los distintos metales en muestras donde se constató, mediante el procedimiento correspondiente, la existencia de efecto matriz.” (3276UY)
- 2.9. Instructivos de uso de balanza (INE 20)
- 2.10. Instructivo de uso de equipo de digestión por microondas ALTON PAAR (INE 71)
- 2.11. Instructivo para el uso del destilador (INE 109 o 36) e instructivo de uso de desionizador (INE 82 o 28)
- 2.12. Instructivo de uso de la centrífuga (INE 49)
- 2.13. Rutas de análisis (RIN 06, RIN 07B y RIN 20A)
- 2.14. Instructivos de uso para el Sistema de Inyección de Flujo para análisis de Mercurio FIMS100 Perkin Elmer (INE 76).
- 2.15. Instructivo para el procesamiento de datos del programa Win Lab 32 para AA del equipo FIMS-100 (INE 77)

3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. La muestra es tratada según el procedimiento correspondiente (2.5, 2.6 o 2.7). El contenido total de mercurio, se determina mediante espectrofotometría de absorción atómica por generación de vapor frío, con un sistema de inyección en flujo. El mercurio mono o divalente presente en la muestra es reducido con cloruro estannoso, en medio ácido a Hg⁰. El mercurio elemental producido, es arrastrado por una corriente de gas inerte (Ar) hacia una celda de cuarzo, ubicada en el camino óptico del Espectrofotómetro de Absorción Atómica, donde se determina la absorbancia a una longitud de onda de 253,7 nm. El contenido de mercurio en la muestra se determina mediante una curva de calibración.

4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Usar lentes de seguridad, guantes resistentes a ácidos y túnica.
- 4.2. El agregado de ácidos realizarlo bajo campana de extracción de gases.
- 4.3. El lavado de material con ácido realizarlo con lentes de seguridad, guantes resistente a ácidos y túnica.
- 4.4. Usar siempre la extracción de gases mientras se trabaja con el equipo de absorción atómica, y/o la trampa de carbón activado a la salida de la celda de cuarzo.
- 4.5. El mercurio y sus compuestos son muy tóxicos: extremar precauciones cuando se trabaja con muestras y soluciones que lo contengan o pudiesen contenerlo.
- 4.6. Los descartes del equipo (soluciones estándares, muestras, reactivos) son recogido en un recipiente con

permanganato reteniendo por oxidación el Hg^0 que pudiera estar presente.

- 4.7. El bromuro de potasio y el bromato de potasio, son altamente tóxicos. Tener especial precaución a la hora de manipular y disponer soluciones que los contengan. Se recomienda descartarlos en un recipiente separado.

5. INTERFERENCIAS

- 5.1. Algunos compuestos orgánicos volátiles pueden absorber en el rango del espectro UV, produciendo errores en la determinación de mercurio. Muestras con alto contenido de cloruros, como aguas de mar o estuarios, y algunos efluentes industriales, pueden liberar cloro gas durante la etapa de digestión. Este, absorbe a la longitud de onda de medida, por lo tanto debe ser eliminado antes de la etapa de reducción con cloruro estannoso (SnCl_2).
- 5.2. La humedad arrastrada junto con el vapor de mercurio hacia la celda de medición, puede condensar sobre la ventana de cuarzo y causar un error en la determinación, para evitarlo, esta debe ser termostatzada (ejemplo con lámpara infrarroja) durante las medidas.
- 5.3. Ioduro en concentraciones mayores a 0,1 mg/L puede causar interferencias por formación de complejos de mercurio, no reducibles por SnCl_2 .
- 5.4. Concentraciones de cobre altas pueden interferir en la determinación. Esta interferencia, en caso de ser posible, se elimina diluyendo los digestos.

6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

- 6.1. Recolectar la muestra líquidas en un frasco de vidrio borosilicato o PTFE de 250 mL con contratapa de PTFE. Para el caso de muestras sólidas utilizar una bolsa de muestreo de plástico descartable. La cantidad mínima de muestra requerida para el análisis, es 200 mL para muestras acuosas y 100 g para muestras sólidas.
- 6.2. Preservar agregando a las muestras acuosas 10 mL de ácido clorhídrico concentrado por litro de muestra, verificar que el pH de las muestras sea menor que 1. Indicar la preservación en la etiqueta. Analizar antes de 28 días. Para las muestras sólidas, refrigerar a temperatura $\leq 6^\circ\text{C}$ ($> 0^\circ\text{C}$) y analizar lo antes posible, previo a los 28 días.

7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

- 7.1. Espectrofotómetro de absorción atómica con celda de cuarzo, generador de vapor frío, y sistema de inyección de flujo (Perkin Elmer FIMS 100).
- 7.2. Balanza de resolución 0,001 g.
- 7.3. Pipetas automáticas de volumen variable (entre 10 y 10000 μL).
- 7.4. Tubos de plástico, con tapa, descartables, de 10 y 50 mL de capacidad.
- 7.5. Erlenmeyer 125, 250 y 500 mL.

8. REACTIVOS

- 8.1. Agua destilada (grado 3, según ISO 3696 en su versión vigente)
- 8.2. Agua desionizada (grado 2, según ISO 3696 en su versión vigente)
- 8.3. Ácido nítrico (HNO_3 Nro. CAS 7697-37-2): Ácido nítrico concentrado al 65 %, $d = 1,40 \text{ g/mL}$, Merck 1.00456 o equivalente. Trazas de $\text{Hg} < 5 \text{ ppb}$.
- 8.4. Ácido clorhídrico (HCl Nro. CAS 7647-01-0) concentrado al 37 %, $d = 1,16 \text{ g/mL}$, Mallinckrodt UN1789 o equivalente.
- 8.5. Solución de ácido nítrico al 50 % para lavado: solución al 50 % v/v de ácido nítrico (8.3) en agua desionizada (8.2). Verificar periódicamente el contenido de mercurio de esta solución.
- 8.6. Solución de cloruro estannoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Nro. CAS 10025-69-1): pesar 5,5 g de cloruro estannoso para análisis de mercurio, MERCK 596470 o equivalente; agregar 15 mL de ácido clorhídrico concentrado para diluir completamente, y llevar a 500 mL con agua desionizada (8.2). Realizar esta operación en campana de extracción y con precaución, ya que se está agregando agua sobre un ácido fuerte. Preparar previo a la determinación.
- 8.7. Solución estándar de 1000 mg/L de mercurio: usar estándar para absorción atómica o ICP, de concentración conocida y trazable a NIST AccuTrace AA34N-1o equivalente. La fecha de vencimiento figura en la etiqueta



(1 mL de solución corresponde a 1 mg de Hg).

- 8.8. Solución madre de mercurio (10 mg/L): tomar 0,1 mL de solución madre de 1000 mg/L (8.7), y llevar a 10 mL con agua desionizada (8.2).
- 8.9. Solución madre de mercurio (0,5 mg/L): tomar 0,5 mL de solución madre de 10 mg/L de mercurio (8.8) y llevar a 10 mL con agua desionizada (8.2).
- 8.10. Solución madre de mercurio (0,05 mg/L): tomar 1,0 mL de solución madre de 10 mg/L de mercurio (8.9) y llevar a 10 mL con agua desionizada (8.2).

Nota 1: La vigencia de las soluciones madre de mercurio (8.8, 8.9 y 8.10) es de 24 horas.

Nota 2: Salvo que se especifique, se debe emplear reactivos para análisis (PA), que son aquellos cuyo contenido en impurezas no rebasa el número mínimo de sustancias determinables por el método que se utilice.

- 8.11. Material de referencia certificado de mercurio total en la matriz correspondiente, que deberá contener mercurio orgánico e inorgánico.
- 8.12. Solución de limpieza de HNO₃ al 2 % para limpieza del sistema de toma de muestra.
- 8.13. Solución carrier: ácido clorhídrico 3 %, preparada a partir de (8.4). Preparar previo a la determinación.
- 8.14. Solución de hidroxilamina (NH₂OH Nro. CAS 5470-11-1): disolver 10 g de clorhidrato de hidroxilamina, Fluka 101156509 o equivalente, en 100 mL de agua desionizada (8.2). Esta solución es estable por 1 mes.
- 8.15. Solución de permanganato de potasio (KMnO₄ Nro. CAS 7722-64-7): 5 g en permanganato de potasio, Merck 536092 o equivalente, en 100 mL de agua desionizada (8.2). Preparar previo a la determinación.

Nota 3: En el resto del presente documento se hará referencia a estos reactivos por su numeral o nombre.

9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. Todo el material de plástico y vidrio utilizado, luego de lavado convencional, deberá enjuagarse por inmersión en solución (8.5), mínimo 12 horas en la tarrina identificada para tal fin. Luego enjuagar tres veces con agua desionizada (8.2) y finalmente secar en estufa a 100 °C. Este material se mantiene identificado, siendo su único uso para determinación de mercurio. Para los recipientes de digestión, se realiza una corrida de blancos, con ácido nítrico (8.3).
- 9.2. Mantener especial cuidado con la contaminación de muestras, reactivos, o material dentro del laboratorio, principalmente con muestras con bajo contenido de Hg, ya que pueden ser objeto de contaminación ambiental, si son manipuladas en ambientes donde previamente se utilizaron reactivos que contienen mercurio. Preferentemente, trabajar con recipientes cerrados de reactivos y muestras.

10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. Los puntos de calibración son preparados dentro de los recipientes de digestión y son tratados de igual manera que las muestras a analizar.

Preparar como mínimo cuatro soluciones estándar de mercurio y un blanco, a partir de las soluciones estándar (8.8 y 8.9) diluyendo con las mismas proporciones de reactivo de digestión correspondiente a la matriz a determinar. Tomar en cuenta para este paso las referencias (2.4 y 2.5).

Registrar el peso de la toma del estándar y el peso final de la solución en el RIN 07B. Para la preparación de la curva en el caso de matrices líquidas seguir la siguiente tabla:

Solución madre	Volumen sol. madre (mL)	Volumen Final (mL)	Concentración µg/L
8.10	0,05	25	0,1
8.10	0,25	25	0,5
8.9	0,075	25	1,5
8.9	0,25	25	5
8.9	0,6	25	12

Las concentraciones de la curva de calibración deberán tener en cuenta la concentración esperada de las muestras a analizar. Para el caso de matrices sólidas, los agregados de las soluciones de mercurio, se deben calcular teniendo en cuenta el volumen final de muestra más reactivos de digestión.

10.2. Verificar línea de base con una solución de nítrico al 20 %.

10.3. La sensibilidad del equipo debe ser chequeada antes de realizar las medidas. Para esto se utiliza una solución de 5 µg/L de Hg al 20 % en ácido nítrico. Su absorbancia debe ser de al menos 0,08 unidades de absorbancia.

11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

Tratamiento de la Muestra y Digestión

11.1. Las muestras deben ser digeridas o tratadas según los procedimientos (2.4, 2.5 o 2.6), previo a la medida en el espectrofotómetro.

11.2. Medir la densidad de la muestra digerida, pesando lo que descarga una pipeta calibrada de 1,0 mL (IN 407 o equivalente). Registrar en la ruta de análisis correspondiente (RIN 07B).

Medida

11.3. Prender el instrumento siguiendo las instrucciones del uso del Sistema de Inyección de Flujo para Análisis de Mercurio FIMS -100 (INE 76).

11.4. Verificar el funcionamiento del equipo, realizando la determinación de un blanco de agua destilada al 20% en ácido nítrico y una solución estándar de 5 ppb de mercurio, la señal del estándar deberá ser mayor a 0,08 unidades de absorbancia.

11.5. Medir los estándares de la curva de calibración, muestras, duplicados, fortificados y el check de digestión.

11.6. Si la medida de una muestra excede el valor del estándar más concentrado, realizar una dilución por peso de esta muestra, con una solución en las mismas proporciones de reactivos que las utilizadas para la digestión. Todas las soluciones deberán tener la misma densidad. En el caso de ser necesario realizar una fortificación de la dilución, esta deberá hacerse con la solución madre de mercurio (8.8 o 8.9).

11.7. Aproximadamente cada 15 lecturas de muestras, medir un estándar de concentración intermedia y al finalizar todas las medidas, la curva de calibración. Verificar que la absorbancia de los mismos no haya disminuido más del 10 % del valor inicial.

12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Calcular la concentración de mercurio de cada solución estándar (8.8, 8.9 y 8.10) mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Concentración } (\mu\text{g Hg/L}) = (C_s \times T_s) / M_{\text{sol}} / d_{\text{H}_2\text{O}}$$

donde:

C_s : corresponde a la concentración de mercurio, en µg/L, del estándar de partida

T_s : corresponde a la toma del estándar utilizado en mL.

M_{sol} : corresponde a la masa total de la solución (g)

$d_{\text{H}_2\text{O}}$: corresponde a la densidad del agua desionizada (1,0 g/L)

12.2. Calcular la concentración de mercurio en cada punto de la curva de calibración de la siguiente forma:

$$\text{Concentración } (\mu\text{g Hg/L}) = [(C_s \times T_s) / (M_f / d_{\text{dig}})]$$

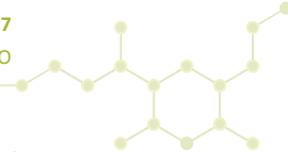
donde:

C_s : corresponde a la concentración de mercurio, en µg/L, del estándar utilizado (8.8, 8.9 y 8.10)

T_s : corresponde a la toma del estándar utilizado en mL.

M_f : corresponde a la masa final del estándar digerido (g)

d_{dig} : corresponde a la densidad del estándar digerido (g/mL)



12.3. Se determina la concentración de mercurio en la digestión de la muestra (CM) o en una dilución de la misma, interpolando en la curva de calibración preparada con los estándares, usando un procesador de datos comercial (Excel o equivalente) o con el software del equipo FIMS-100. Al graficar el área de los picos de los estándares (y) en función de la concentración de los mismos (x) se obtiene la siguiente curva:

$$y = mx + b$$

Por lo que:

$$CM = \frac{(y-b)}{m}$$

donde:

m y b: corresponden a los coeficientes de la curva

y: corresponde al área de la señal de la muestra a determinar

12.4. Se determina la concentración final de mercurio en la muestra de la siguiente forma:

12.4.1. Para muestras líquidas:

$$\text{Mercurio } \mu\text{g/L} = (C_M \times FD_1 \times FD_2)$$

donde:

C_M : corresponde a la concentración de Hg calculada a partir de la curva de calibración, medida en la digestión de la muestra, diluida o no según corresponda ($\mu\text{g/L}$).

FD_1, FD_2 : corresponde a los factores de dilución de la muestra digerida.

12.4.2. Cálculo de FD_1 :

$$FD_1 = \frac{M_f/d_{\text{dig}}}{T_M/d_{\text{sin dig}}}$$

donde:

M_f : corresponde a la masa final del digesto en g.

d_{dig} : corresponde a la densidad de la muestra luego de ser digerida, calculada como el cociente entre la masa que descarga la pipeta en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL).

$d_{\text{sin dig}}$: corresponde a la densidad de la muestra previo a digerir, calculada como el cociente entre la masa que descarga la pipeta en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL), muestras acuosas se asume $d = 1 \text{ g/mL}$.

T_M : corresponde a la toma de muestra para la digestión, en g.

12.4.3. Cálculo de FD_2 (para muestras que superan el mayor punto de la curva):

$$FD_2 = \frac{P_f}{P_M}$$

donde:

P_f : corresponde al peso final de la muestra diluida en g, diluyendo con la mezcla de digestión correspondiente

P_M : corresponde a la toma de muestra digerida, en g.

Nota 4: Siempre que el valor de absorbancia del blanco sea detectable, y la muestra necesite ser diluida, tratar el blanco de la misma forma que la muestra previo a su determinación.

12.4.4. Para muestras sólidas:

$$\text{Mercurio } \mu\text{g/kg} = (C_M \times FD_2) \times Mf / (T_M \times d_{\text{dig}})$$

donde:

C_M : corresponde a la concentración de Hg calculada a partir de la curva de calibración, medida en la digestión de la muestra, diluida o no según corresponda en $\mu\text{g/L}$.

FD_2 : corresponde al factor de dilución de la muestra digerida tal como se calcula en el punto (12.4.3).

d_{dig} : corresponde a la densidad de la muestra luego de ser digerida, calculada como el cociente entre la masa que descarga la pipeta en g y el volumen nominal de la pipeta en mL (g/mL).

Mf : corresponde a la masa final del digesto en g.

T_M : corresponde a la toma de la muestra para la digestión, en g.

12.5. Calcular la recuperación de lo adicionado en la muestra (antes o después de la digestión según corresponda):

$$\% \text{ de Recuperación} = 100 \times (C_{\text{Hg MAD}} - C_{\text{Hg M}}) / C_{\text{AD}}$$

donde:

$C_{\text{Hg MAD}}$: corresponde a la concentración de Hg de la muestra adicionada, diluida o no según corresponda en $\mu\text{g/L}$.

$C_{\text{Hg M}}$: corresponde a la concentración de Hg, de la muestra sin adicionar en $\mu\text{g/L}$.

C_{AD} : corresponde a la concentración del estándar adicionada a la muestra fortificada en $\mu\text{g/L}$.

Nota 5: Se asume densidad 1 g/mL del estándar utilizado en la fortificación, en caso contrario corregir la toma del mismo.

13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

13.1. **Control de la exactitud:** Evaluarla, de ser posible, con un material de referencia cuya matriz sea similar a las muestras a analizar. El contenido de mercurio obtenido debe estar en el rango 70-130% del contenido real, o de existir, los rangos serán fijados a partir del gráfico de control correspondiente (8.11).

Muestras fortificadas:

Medir la muestra y la muestra adicionada, calcular la recuperación de la adición según (12.5), debe estar dentro del rango 70-130 % del contenido real, o de existir, los rangos serán fijados a partir del gráfico de control correspondiente. Si existe efecto de matriz, analizar según 3276UY.

13.2. **Control de la precisión:** Medir los duplicados de las muestras y determinar la precisión como rangos normalizados o RSD. Los límites de aceptación de los duplicados deben surgir de los gráficos de control correspondientes, según la matriz analizada. En caso de no contar con los gráficos de control correspondientes, se acepta un 10 % para matrices líquidas, y 20 % para matrices sólidas.

13.3. **Control de blanco:** El control del blanco coincide con el punto de concentración cero de la curva. Esto es debido a que la curva de calibración es digerida junto con la muestra. La señal de blanco no debe superar 0,0150 unidades de absorbancia o de existir, los rangos serán fijados a partir del gráfico de control correspondiente. En el caso de no cumplir los criterios de aceptación de blancos se evaluará la repetición del análisis.

14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. Manual de instrucciones del FIMS-100, Flow Injection Mercury, Setting Up and Performing Analyses. Perkin Elmer.
- 14.2. Manual de instrucciones del FIMS-100, Flow Injection Mercury/ Hydride Analyses, Recommended Analytical Conditions and General Information, Perkin Elmer
- 14.3. Manual de instrucciones del FIMS-100, Flow Injection Mercury, Hardware Guide, Perkin Elmer.
- 14.4. ISO 5666, Water quality - Determinación of Mercury, First edition 2012-04-15.
- 14.5. EPA, Method 7470A Mercury in liquid waste, September 1994, revision 1.
- 14.6. EPA, Method 245.1 Determination of Mercury in Water by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, revision 3.0.