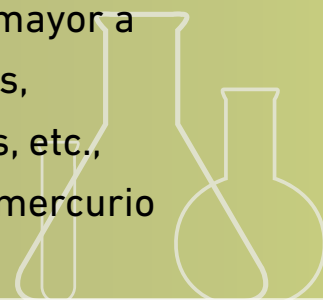


# 3238UY

Digestión de muestras líquidas con turbidez mayor a 1 NTU, efluentes industriales, aguas naturales, soluciones de extracción del test de lixiviados, etc., para la determinación del contenido total de mercurio



---

**Elaborado** - G. Medina

---

**Modificado** - A. Mangarelli

---

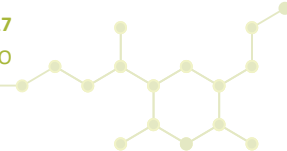
**Revisado** - A. Mangarelli, Jefe Sección Instrumental

---

**Aprobado** - N. Barboza, Director División Laboratorio Ambiental

---





## 1. APLICACIÓN

- 1.1. Esta normativa técnica se utiliza para la digestión de muestras líquidas con turbidez mayor a 1 NTU, efluentes industriales, aguas naturales, soluciones de extracción del test de lixiviación (TCLP), etc., para la determinación del contenido total de mercurio.

## 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 funcionamiento y mantenimiento de equipos – Laboratorio Ambiental DINAMA
- 2.5. Procedimiento Determinación de Mercurio orgánico e inorgánico en matrices ambientales digeridas. Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica por generación de Vapor Frío con sistema de inyección de Flujo<sup>o</sup> (3141UY)
- 2.6. Instructivos de uso de balanza (INE 06, INE 96)
- 2.7. Instructivo de uso de equipo de digestión CEM (INE 18) y ANTON PAAR (INE 71)
- 2.8. Instructivo para el uso del destilador (INE 109 o INE 36)
- 2.9. Instructivo de uso de desionizador (INE 82 o 28)
- 2.10. Instructivo de uso de la centrífuga (INE 49)
- 2.11. Ruta de análisis código (RIN 07B)

## 3. RESUMEN DEL MÉTODO

- 3.1. Para reducir la interferencia por materia orgánica y convertir todo el metal asociado con partículas a una forma libre, determinable por Espectrofotometría de absorción atómica, la muestra es sometida a irradiación de microondas durante unos minutos, lo que provoca un rápido calentamiento y aumento de presión, dependiendo de la materia orgánica presente.
- 3.2. El procedimiento implica la oxidación del mercurio presente en una alícuota representativa de la muestra (20 mL) con una solución de  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ , digestión con 5 mL de ácido nítrico en un recipiente cerrado de Teflón, transparente a las microondas y resistente a alta presión. Una vez fría la muestra se separa el sólido remanente por filtración, centrifugación o decantación, determinándose el mercurio total en la misma.
- 3.3. Con este método se logra la digestión en menor tiempo que con el método convencional (calentamiento en plancha calefactora) y se minimiza la contaminación debida tanto al ambiente del laboratorio como a la contaminación cruzada entre muestras.

## 4. PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

- 4.1. Usar lentes de seguridad, túnica y guantes apropiados.
- 4.2. El agregado de ácidos se debe realizar bajo campana de extracción de gases.
- 4.3. El lavado de material con ácido realizarlo con guantes de plástico resistente a ácidos.
- 4.4. El equipo generador de microondas está diseñado para este fin específico contando con los sistemas de seguridad necesarios.
- 4.5. Todos los recipientes y accesorios de digestión deben estar secos y libres de partículas para evitar puntos de calentamiento que pueda dañarlos.
- 4.6. Para el caso del digestor CEM, previo a la conexión del sensor de presión, purgar el mismo para la eliminación de burbujas de aire que puedan estar retenidas impidiendo un correcto control de la presión. Conectar el sensor al recipiente que se estime, por su aspecto, posea la mayor cantidad de materia orgánica.
- 4.7. Colocar el tubo de venteo del equipo a una campana de extracción o directamente al exterior del laboratorio.
- 4.8. Luego de finalizada la digestión esperar a que la presión sea menor a 15 psi antes de desconectar el sensor de presión. Una vez desconectado, purgar la línea sensora con agua para evitar corrosiones en el equipo. Llevar el rotor a una campana de extracción y abrir cuidadosamente los recipientes, usando guantes resistentes a ácidos.
- 4.9. El mercurio y sus compuestos son muy tóxicos, extremar precauciones cuando se trabaja con muestras y soluciones que lo contengan o pudiesen contenerlo.

4.10. 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.

*Nota 1: cada equipo de digestión, presenta sus condiciones de seguridad que deberán ser incorporadas a la rutina de trabajo.*

## 5. INTERFERENCIAS

5.1. Alto contenido de materia orgánica en las muestras, ver 9.2.

## 6. MUESTREO Y PRESERVACIÓN DE LA MUESTRA

6.1. Recolectar la muestra en un frasco de vidrio borosilicato o PTFE de 250 mL con contratapa de PTFE

6.2. Preservar utilizando ácido clorhídrico concentrado (8.10) en una proporción de 1 mL por cada 100 mL de muestra e indicándolo en la etiqueta. Tiempo recomendado para su análisis 28 días.

## 7. INSTRUMENTAL Y MATERIALES

7.1. Digestor microondas resistente a vapores ácidos con sistema de control de presión y/o temperatura. (CEM MDS-2100, ANTON PAAR Multiwave 3000, o similar).

7.2. Recipientes de digestión: bombas de teflón de 100 mL de capacidad con tapa, contratapa para cierre hermético y cierre que contiene la membrana de ruptura o el sistema de seguridad que corresponda.

7.3. Rotor de posicionamiento de los recipientes y camisas de protección.

7.4. Membranas de ruptura de teflón PFA (CEM MDS-2100).

7.5. Balanza de resolución 0,001 g.

7.6. Dispensador de ácidos de 5 mL de volumen o pipeta graduada de 5 mL.

7.7. Pipeta automática de 100 a 1000  $\mu$ L.

7.8. Pipeta automática calibrada de 1000  $\mu$ L.

7.9. Centrífuga, o embudos y filtros de papel Whatman #41, libre de cenizas o equivalente.

7.10. Tubos plásticos de 10 y 50 mL de capacidad.

## 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: ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$  cc Nro. CAS 7697-37-2) al 65 %,  $d = 1,40 \text{ g/mL}$ , Merck 1.00456 o equivalente.

8.4. Solución de ácido nítrico para lavado de mercurio 50 %: solución al 50 % v/v de ácido nítrico (8.3) en agua destilada (8.1), preparar semestralmente.

8.5. Material de referencia certificado en matriz líquida. Deberá contener mercurio en sus formas orgánicas e inorgánicas.

8.6. Solución de hidroxilamina: disolver 10 g de clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_4\text{OCl}$  Nro. CAS 5470-11-1), Fluka 55459-250G o equivalente, en 100 mL de agua desionizada (8.2). Esta solución es estable por un mes.

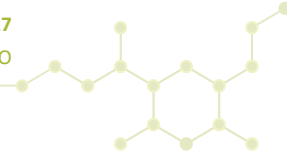
8.7. Solución de bromuro de potasio: disolver 5,95 g de bromuro de potasio (KBr Nro. CAS 7758-02-3) Merck 1.04905.0500 o equivalente, en 250 mL de agua desionizada (8.2). Esta solución es estable por un mes.

8.8. Solución de bromato de potasio: disolver 1,39 g de bromato de potasio ( $\text{KBrO}_3$  Nro. CAS 7758-01-2) Merck 1.04912.0100 o equivalente, en 250 mL de agua desionizada (8.2). Esta solución es estable por un mes.

8.9. Solución de bromuro de potasio/bromato de potasio: mezclar partes iguales de las soluciones (8.7) y (8.8). Esta solución es estable por una semana.

8.10. Ácido clorhídrico: ácido clorhídrico (HCl cc Nro. CAS 7647-01-0), 38 %,  $d=1,190$ , J. T. Baker o similar.

*Nota 2: En el resto del presente documento se hará referencia a estos reactivos por su numeral o nombre.*



*Nota 3: 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.*

## 9. PRECAUCIONES PARA LA OPERACIÓN

- 9.1. Cuando se utilice menor número de recipientes de digestión, disminuir la potencia suministrada de forma proporcional por cada recipiente de menos utilizado, tal que la energía emitida sea totalmente absorbida y así evitar daños al magnetrón del equipo. Nunca cargar el rotor con menos de la mitad de su capacidad. Es recomendable usar los espacios vacíos con blancos de reactivos.
- 9.2. Para muestras con alto contenido de materia orgánica o sustancias como carbonatos, que en presencia de ácidos generan gases, esperar hasta que no se generen más desprendimiento de gases y luego cerrar los recipientes de digestión.
- 9.3. Todo el material de plástico y vidrio utilizado, luego de lavado, deberá enjuagarse por inmersión en solución 8.4, mínimo 12 horas. Luego enjuagar tres veces con agua 8.2. Este material se mantiene identificado para tal fin.
- 9.4. Manejar las muestras en el sector de tratamiento de metales.

## 10. CALIBRACIÓN DEL MÉTODO

- 10.1. Se deberá tomar como referencia el procedimiento “Determinación de Mercurio orgánico e inorgánico en matrices ambientales digeridas. Método de Espectrofotometría de Absorción Atómica por generación de Vapor Frío con sistema de inyección de Flujo, 3141UY” (2.5).

## 11. ANÁLISIS DE LA MUESTRA

- 11.1. Digestión de la muestra con equipo de microondas CEM MDS-2100
  - 11.1.1. Registrar el peso del recipiente de digestión con su tapa con una precisión de 1 mg ( $P_1$ ).
  - 11.1.2. Homogeneizar la muestra. Realizar una toma de aproximadamente 20 mL, registrar el peso total ( $P_2$ ) correspondiente al recipiente mas la muestra. Utilizar la tapa especial para conexión al sensor de presión en aquella muestra que se estima, por su aspecto, posee mayor cantidad de materia orgánica.
  - 11.1.3. Agregar, con pipeta graduada o dispensador, 0,4 mL de solución de bromuro de potasio/bromato de potasio (8.9) y 5 mL de ácido nítrico. Registrar el peso de la bomba tapada luego del agregado del ácido ( $P_3$ ).
  - 11.1.4. Realizar por lo menos un blanco con 20 mL de agua, 0,2 mL de ácido clorhídrico, 0,4 mL de solución de bromuro de potasio/bromato de potasio y 5 mL ácido nítrico.
  - 11.1.5. Dentro de la planificación del batch de digestión se debe incluir también la curva de calibración y los controles de calidad correspondientes.
  - 11.1.6. Cerrar fuertemente las bombas con la contratapa para asegurar hermeticidad. Colocar la membrana de ruptura y conectar el sensor de presión al recipiente correspondiente. Posicionar los recipientes con sus camisas de protección en el rotor y éste en el digestor. Conectar cada uno al recipiente recolector de pérdidas.
  - 11.1.7. Encender el microondas, seleccionar el programa digestión:  
Para efluentes y aguas naturales seleccionar el programa EPA para muestras acuosas (SW-3015):

Paso	1	2	3	4	5
Potencia (%)	100	0	0	0	0
Presión máx. (psi)	85	20	20	20	20
Tiempo de corrida (min)	20	0	0	0	0
Tiempo a P máxima (max)	10	0	0	0	0

*Nota 4: La potencia indicada es para una digestión a capacidad máxima, 12 bombas. Si el número de bombas a digerir es menor a 12, disminuir proporcionalmente la potencia.*

*Nota 5: En caso de que el equipo no cuente con biblioteca de métodos, las condiciones de corrida deberán ser validadas por el laboratorio.*

- 11.1.8. Correr el programa. Si el programa se corta por superación de la presión y ruptura de la membrana, dejar enfriar antes de abrir y repetir el proceso con una toma menor de muestra.
- 11.1.9. Dejar enfriar las bombas antes de abrirlas (ver que la presión de la bomba que posee el sensor sea menor a 15 psi) para evitar la expulsión de vapores ácidos. Agregar 0,25 mL de solución de hidroxilamina (8.6). Pesar la bomba más la tapa con la muestra digerida ( $P_4$ ).

*Nota 6: El agregado de la solución de hidroxilamina se debe realizar previo a la determinación. En el caso que la determinación se realice en días posteriores, previo se agrega la solución de hidroxilamina y luego se registra el ( $P_4$ ).*

- 11.1.10. Realizar el cálculo de pérdida de peso como se indica en 12.1
- 11.1.11. Separar el sólido remanente de la digestión por decantación. De no ser posible, centrifugar o filtrar con papel de filtro 11.1.11
- 11.1.12. Determinar la densidad (d) de la solución sobrenadante, pasando el volumen que descarga de una pipeta calibrada de 1 mL

## 11.2. Digestión de la muestra con equipo de microondas ANTÓN PAAR Multiwave 3000:

- 11.2.1. Registrar el peso del recipiente de digestión (bomba) con una precisión de 1 mg en la ruta de análisis correspondiente ( $P_1$ ).
- 11.2.2. Homogeneizar la muestra. Realizar una toma de aproximadamente 20 mL, registrar el peso total ( $P_2$ ) correspondiente al recipiente más la muestra.
- 11.2.3. Agregar, con pipeta graduada o dispensador, 0,4 mL de solución de bromuro de potasio/bromato de potasio (8.9) y 5 mL de ácido nítrico. Registrar el peso de la bomba tapada luego del agregado del ácido ( $P_3$ ).
- 11.2.4. Realizar por lo menos un blanco con 20 mL de agua, 0,2 mL de ácido clorhídrico, 0,4 mL de solución de bromuro de potasio/bromato de potasio y 5 mL ácido nítrico
- 11.2.5. Dentro de la planificación del batch de digestión se debe incluir también la curva de calibración y los controles de calidad correspondientes.

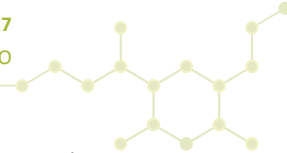
*Nota 7: Ubicar en la posición 1 del rotor (ubicación del sensor de temperatura / presión) aquella muestra que se estima, por su aspecto, posee mayor cantidad de materia orgánica.*

- 11.2.6. Cerrar las bombas con las tapas sin presionar en exceso. Para la bomba a ser ubicada en la posición uno, cerrar y hacer un giro opuesto de 45°. Colocar el sensor de temperatura en la posición uno del rotor. Tapar el rotor y ubicarlo en el digestor. Cerrar la puerta del equipo.
- 11.2.7. Encender el equipo con la llave **POWER** ubicada en la parte delantera del equipo. Presionar F1 para seleccionar el método US EPA SW-3015. Seleccionando nuevamente F1 se presenta el detalle del método. Para editar (modificar) el método seleccionar F2, para iniciar la corrida seleccionar F1.

*Nota 8: Los programas están diseñados para rotor completo, en el caso de no contar con muestras a digerir para completar el rotor, cargar las bombas sobrantes con agua desionizada y los reactivos utilizados en la digestión.*

- 11.2.8. Correr el programa. Si el programa se corta, no apagar el equipo ya que se activa el sistema de enfriamiento. Dejar enfriar antes de abrir y referirse al manual del equipo.
- 11.2.9. Dejar enfriar las bombas antes de abrirlas. Agregar 0,25 mL de solución de hidroxilamina (8.6). Pesar la bomba con la muestra digerida ( $P_4$ ).

*Nota 9: El agregado de la solución de hidroxilamina se debe realizar previo a la determinación. En el caso que la determinación se realice en días posteriores, previo se agrega la solución de hidroxilamina y luego se registra el ( $P_4$ ).*



- 11.2.10. Dejar decantar el sólido remanente luego de la digestión, la muestra está lista para su determinación, de no ser posible la separación del sólido por decantación, centrifugar o filtrar con papel de filtro.
- 11.2.11. Realizar el cálculo de pérdida de peso como se indica en 12.1.
- 11.2.12. Determinar la densidad (d) de la solución sobrenadante, pesando con una pipeta calibrada, un volumen conocido.

## 12. ANÁLISIS DE DATOS

12.1. Calcular la pérdida de peso en la digestión según:

$$\% \text{ de pérdida de peso} = 100 \times ((P_4 - \text{Peso de agregado de solución de hiroxilamina}) - P_3) / (P_3)$$

12.2. Calcular la toma de muestra según:

$$T_M \text{ (g)} = P_2 - P_1$$

12.3. Calcular la masa final de digestión según:

$$M_F \text{ (g)} = P_4 - P_1$$

donde:

$P_1$ : corresponde al peso del recipiente de digestión con su tapa, en g.

$P_2$ : corresponde al peso del recipiente de digestión con su tapa más muestra, en g.

$P_3$ : corresponde al peso del recipiente de digestión con su tapa más muestra más los reactivos antes de la digestión, en g.

$P_4$ : corresponde al peso del recipiente de digestión con su tapa luego de la digestión, en g.

## 13. CONTROL DE CALIDAD ANALÍTICO

- 13.1. **Control de la exactitud:** Digerir simultáneamente con las muestras, un material de referencia (8.5). Tener en cuenta que de esta forma se determina la exactitud de la digestión más la determinación. Para el análisis de mercurio se deberá tomar como referencia el procedimiento (2.6).
- 13.2. **Control de la precisión:** Todas las determinaciones deben realizarse por duplicado. Verificar que la dispersión de los duplicados esté dentro de lo indicado en el procedimiento del metal correspondiente. Para el caso de batch de muestras de características similares se puede realizar un duplicado cada 5 muestras.
- 13.3. **Blanco de digestión:** 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. Realizar un blanco de reactivos por cada digestión. Verificar que el valor del mismo no supere el límite de detección.

## 14. BIBLIOGRAFÍA

- 14.1. Kingston. H.M., Jassie, eds. 1988. Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and practice. American Chemical Soc. Washington, D.C.
- 14.2. USEPA. 1990. Microwave assisted acid digestion of aqueous samples and extracts. SW-846 Method 3015. USEPA. Washington, D.C.
- 14.3. ISO 12846, Water quality-Determinación of Mercury-Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment, First edition 2012-04-15.
- 14.4. Manual de instrucciones - Antón Paar Multiwave 3000, Sistema de reacción por microondas. MDS-2100 - OPERATION MANUAL. Microwave Sample Preparation, CEM CORPORATION. 1994.