

## 1. OBJETIVO

Establecer la metodología para la determinación directa de mercurio total, en sólidos y soluciones por descomposición térmica, amalgamación y espectrofotometría de absorción atómica. EPA 7473.

## 2. ALCANCE

Este instructivo inicia desde las definiciones de la metodología analítica, ejecución de la misma, hasta los cálculos y resultados; es aplicable a aguas superficiales, residuales, efluentes, aguas contaminadas, sedimentos y sólidos. El método 7473 de la EPA se aplica en el Laboratorio de Calidad Ambiental para el recurso hídrico superficial, aguas contaminadas, sedimentos, y sólidos. Esta técnica tiene múltiples aplicaciones en varios campos de la industria, en el campo ambiental es aplicable para la determinación de mercurio en: aguas, residuos de ceniza, suelo, polvo de algas marinas, escoria, agua salina, lodo, sedimentos.

Los rangos de aplicación para la determinación de mercurio están comprendidos en el Laboratorio de Calidad Ambiental para aguas y sedimentos, en los siguientes rangos:

Celda	Rango	Aguas (ng) ppb Sedimentos - sólidos (ng) - ppb
Cero	Bajo	0,75 ng a 3ng (2.5 µg/Kg – 10µg/Kg)
Uno	Medio	4 ng a 15 ng (40 µg/Kg – 150 µg/Kg)
Dos	Alto	25 ng a 90 ng, (250 µg/Kg – 900 µg/Kg)

Para una calibración acuosa, con volumen fijo de alícuota de 300 µL para la celda cero; para la celda uno y dos una alícuota de 100 µL. Los siguientes son los resultados obtenidos en la verificación del método:

EPA 7473. Determinación de mercurio en soluciones y sólidos.

CUADRO PARÁMETROS DE VERIFICACIÓN DEL MÉTODO			
<b>CÓDIGO DEL INSTRUCTIVO DE ENSAYO:</b> M-S-LC-I045 INSTRUCTIVO DE ENSAYO. DETERMINACIÓN DIRECTA DE MERCURIO TOTAL EN SÓLIDOS Y SOLUCIONES POR DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA, AMALGAMACIÓN Y ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA. EPA 7473.			
<b>FECHA DE INFORME:</b> 10 de diciembre 2018.			
PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES	OBSERVACIÓN
LIMITE DE DETECCIÓN	1	µg/Kg	Corresponde al límite de detección
LIMITE DE CUANTIFICACIÓN	2,5	µg/Kg	Corresponde al límite de cuantificación
PRECISIÓN EN TERMINOS DE % CV	6,75	%	Para estándar 2,5 µg/Kg
	2,67	%	Para estándar 5 µg/Kg
	0,43	%	Para estándar 50 µg/Kg
	1,64	%	Para estándar 376 µg/Kg
EXACTITUD EXPRESADO COMO % DE ERROR RELATIVO	9,88	%	Para estándar 5 µg/Kg
	8,69	%	Para estándar 50 µg/Kg
	6,28	%	Para estándar 376 µg/Kg
RANGO DE TRABAJO (Lectura Directa)	0,75 ng – 90 ng		Sin dilución de la muestra
INTERVALO DE APLICACIÓN DEL MÉTODO	2,5 µg/Kg - 900 µg/Kg	µg/Kg	Con la mayor dilución posible o aceptable
RECUPERACIÓN EXPRESADO COMO %	128	%	Para M <sub>1</sub> Ab 6 µg/Kg (matriz agua)
	121	%	Para M <sub>1</sub> Aa 15 µg/Kg (matriz agua)

### 3. DEFINICIONES

- EPA: Agencia de Protección Ambiental.
- DMA-80: Analizador Directo de Mercurio.
- Mercurio: El mercurio es un metal pesado, líquido y denso de color plateado inodoro a temperatura ambiente, su densidad a 20°C es de 13,5955 g / cm<sup>3</sup>. Es insoluble en agua y soluble en ácido nítrico. Cuando aumenta su temperatura por encima de los 40 °C, produce vapores tóxicos y corrosivos, más pesados que el aire. Es dañino por inhalación, ingestión y contacto: se trata de un producto muy irritante para la piel, ojos y vías respiratorias. Es incompatible con el ácido nítrico concentrado, el acetileno, el amoníaco, el cloro y los metales.
- Trampa de Hg: Tubo de vidrio lleno de carbón activado, los poros del carbón pueden absorber contaminantes, eliminando el mercurio, el cloro, los gases nocivos y los olores producidos durante la descomposición de la muestra.
- Rampa de calentamiento: Temperaturas variadas controladas por un programa, que permiten el análisis del mercurio.
- Descomposición térmica: Degradación parcial o total de los componentes de la muestra mediante mecanismos de calentamiento por convección y calentamiento por conducción que resultan en la liberación de componentes volátiles como agua, dióxido de carbono, sustancias orgánicas, elementos en forma de óxidos o compuestos complejos y gases elementales.
- Amalgamación: Proceso por el cual el mercurio forma una aleación metálica con el oro.
- Amalgamador: Sistema compuesto de partículas de oro con una proporción de gran área superficial para el propósito de amalgamación del vapor de mercurio.
- Calibración primaria: Es una calibración completa del rango de trabajo del instrumento. Esta calibración se realiza inicialmente y cuando se modifican parámetros instrumentales significativos. Por ejemplo, en este método debe realizarse una calibración primaria después de reemplazar el catalizador, el amalgamador o el tanque de oxígeno.
- Calibración diaria o verificación de la curva: Es una calibración realizada con estándares para asegurar que la calibración primaria sea válida. Por ejemplo, cuando dos estándares analizados estén dentro del rango de interés y se encuentren en un 10% de su valor real, se asume que la calibración primaria es válida.
- Contaminación cruzada: El vapor de mercurio puede permanecer en el tubo de descomposición llamado también catalizador, en el amalgamador o en las celdas de absorbancia y así podrá ser liberado en un análisis subsiguiente dando como resultado un sesgo positivo. Por ejemplo, esto puede ocurrir cuando se analiza una muestra de baja concentración después de una muestra de alto contenido de mercurio.
- Bote o Celda de cuarzo: Recipiente con volumen de 1,5 mL utilizado en el transporte de la muestra sólida o líquida para la descomposición térmica.

#### 4. ASPECTOS DE SEGURIDAD Y SALUD EN EL TRABAJO

Antes de iniciar el análisis químico, revisar el Manual del sistema en seguridad y salud en el trabajo SGSST. - E-SGI-ST-M001 y las hojas de seguridad de los reactivos. Utilizar los implementos de seguridad, en la preparación de reactivos, en esta técnica son: bata, pantalón, zapatos antideslizantes, gafas de seguridad, máscara con filtro para vapores ácidos y guantes de nitrilo.

Los residuos producto del análisis de la determinación, se tratan de acuerdo al documento disposición de muestras y residuos de análisis, Disposición final de residuos.

#### 5. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

##### 5.1 Equipos

- Computador con CPU Pentium III 800 e impresora.
- Analizador Directo de Mercurio DMA-80 Tri Cell, marca Milestone.
- Compresor de aire y purificador de aire, marca Milestone DMA-80.
- Balanza analítica.
- Mufla.

##### 5.1.1 Verificación de equipos

Antes de operar los equipos verificar que se encuentran en óptimas condiciones operacionales, siguiendo las instrucciones de manejo de equipos para su correcta verificación. Diligencie el formato de control diario de manejo de los equipos; formato M-S-LC-F007.

##### Drenaje del compresor.

Diariamente se debe drenar el agua condensada dentro del tanque de aire del compresor. Realice esta operación con el compresor apagado. Levante el compresor del extremo opuesto a los manómetros, localice el tapón inferior ubicado entre las dos "patas" y gírelo en el sentido de las agujas del reloj hasta que toda el agua retenida salga expulsada. Ajuste nuevamente el tapón. En la parte posterior del equipo el tapón que está unido con una manguera, a la trampa de mercurio debe ser retirado diariamente y se debe limpiar el agua drenada por la parte trasera del equipo, utilice toallas absorbentes para limpiar, esto se realiza una vez que finalizado el análisis.

##### 5.2 Materiales

- Espátula.
- Vasos de precipitados de 10, 50 y 100 mL.
- Pinzas para las celdas de cuarzo.
- Balones aforados clase A de 25 mL, 50 mL.
- Pipetas aforadas clase A de 5 mL.
- Transfer pipetas de 10 - 100  $\mu$ L.
- Transfer pipetas de 100 -1000  $\mu$ L.
- Transfer pipetas de 1000 -5000  $\mu$ L.
- Puntas para micro pipeta de (10-100 y 1000)  $\mu$ L.
- Barco o celda de cuarzo volumen de 1,5 mL para muestra. Referencia: DMA8347.
- Soporte para botes. Stand para barcos de muestra. (utilizado para pesar en la balanza). Referencia: DMA0464.
- Frascos de vidrio ámbar, de aproximadamente 50 mL de capacidad.

- Frasco lavador.
- Capsulas de porcelana.

### 5.3 Reactivos

Solicite los reactivos, vidriería y material diligenciando el formato M-S-LC-F039.

- Solución estándar de mercurio 1000 mg/L Hg trazable SRM NIST CERTIPUR. Mantenga la botella original bien sellada, lejos de la luz solar y de fuentes intensas de radiación.
- Ácido clorhídrico Suprapur. 30%.
- Ácido clorhídrico diluido al 5%. Disuelva 167 mL de HCl al 30% en 800 mL de agua UP tipo I, complete a volumen de 1 L y homogenice.
- Agua ultra pura (UP) tipo I.
- Aire de alta pureza.

Registre los reactivos preparados”, en el formato control de preparación de soluciones M-S-LC-F064.

#### 5.3.1 Preparación de estándares intermedios.

Solución estándar SRM NIST CERTIPUR	Estándar 100 mg Hg /L	Estándar 500 µg Hg /L
<b>1000 mg/L Hg trazable</b>	Transfiera 5 mL de la solución de <b>1000 mg Hg/L</b> a un matraz aforado clase A de 50 mL y complete a volumen con agua acidulada al 5%.	Transfiera 250 µL de la solución de <b>100 mg Hg/L</b> a un matraz aforado clase A de 50 mL y complete a volumen con agua acidulada al 5%.
<b>Volumen final</b>	<b>50 mL</b>	<b>50 mL</b>

Homogenice bien las soluciones anteriormente preparadas, transfiera a un frasco de vidrio ámbar, identifique las con la etiqueta de reactivos, Las soluciones son estables a temperatura ambiente hasta por seis meses.

#### 5.3.2 Preparación de estándares para la curva de calibración.

**Curva de calibración:** A partir de las soluciones estándares intermedias de: 500 µg Hg /L, y 100 mg/L. Prepare los estándares para la curva de calibración tomando las alícuotas indicadas en la Tabla, y completando a volumen de 50 mL con agua acidulada al 5 % de ácido clorhídrico.

La Tabla muestra el intervalo de 0,75 ng - 90 ng de Hg, (2.5µg/Kg – 900 µg/Kg); la curva de calibración se utiliza en aguas y sedimentos.

Se utiliza el método Estándar acuoso 1.m80 para aguas y el método Sediment-1-3.m80 para sedimentos. Estos dos métodos difieren del nombre ya que las temperaturas de calentamiento son las mismas, se utilizan para diferenciar la matriz que se está analizando.

El peso utilizado para la calibración es de 0.300 g es decir que se inyectan 300 µL en la celda cero, en la celda uno y dos se utilizan un peso de 0.100 g; es decir que se inyectan 100 µL como se indica a continuación. Esto se realiza para una calibración acuosa.

CURVA DE CALIBRACIÓN $\mu\text{g Hg/L}$ EN AGUAS Y SEDIMENTOS					CELDA A LA QUE CORRESPONDE LA CALIBRACIÓN
No	ng de Hg	Cantidad del estándar a medir...para obtener los ng deseados de Hg.	Estándar intermedio donde se toma la alícuota	Volumen en $\mu\text{L}$ que se debe tomar del estándar intermedio	
0,000	0,00	300 $\mu\text{L}$ Celda de cuarzo vacía perfectamente limpia	-----	-----	CELDA CERO
1	0,75	300 $\mu\text{L}$ de 2,5 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,0025mg/L)=ppm	Estándar 500 $\mu\text{g Hg/L}$	250 $\mu\text{l}$	
2	0,90	300 $\mu\text{L}$ de 3,0 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,003mg/L)=ppm	Estándar 500 $\mu\text{g Hg/L}$	300 $\mu\text{l}$	
3	1,65	300 $\mu\text{L}$ de 5,5 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,0055mg/L)=ppm	Estándar 500 $\mu\text{g Hg/L}$	550 $\mu\text{l}$	
4	2,4	300 $\mu\text{L}$ de 8 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,008mg/L)=ppm	Estándar 500 $\mu\text{g Hg/L}$	800 $\mu\text{l}$	
5	3	300 $\mu\text{L}$ de 10 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,01mg/L)=ppm	Estándar 500 $\mu\text{g Hg/L}$	1000 $\mu\text{l}$	CELDA UNO
6	4	100 $\mu\text{L}$ de 40 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,040mg/L)=ppm	Estándar 100 $\mu\text{g Hg/L}$	20 $\mu\text{l}$	
7	6	100 $\mu\text{L}$ de 60 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,060mg/L)=ppm	Estándar 100 mg Hg/L	30 $\mu\text{l}$	
8	9	100 $\mu\text{L}$ de 90 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,090mg/L)=ppm	Estándar 100 mg Hg/L	45 $\mu\text{l}$	
9	10	100 $\mu\text{L}$ de 100 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,100mg/L)=ppm	Estándar 100 mg Hg/L	50 $\mu\text{l}$	
10	15	100 $\mu\text{L}$ de 150 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,150mg/L)=ppm	Estándar 100 mg Hg/L	75 $\mu\text{l}$	CELDA DOS
11	25	100 $\mu\text{L}$ de 250 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,25mg/L)=ppm	Estándar 100 mg Hg/L	125 $\mu\text{l}$	
12	45	100 $\mu\text{L}$ de 450 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,50mg/L)=ppm	Estándar 100 mg Hg/L	225 $\mu\text{l}$	
13	50	100 $\mu\text{L}$ de 500 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,50mg/L)=ppm	Estándar 100 mg Hg/L	250 $\mu\text{l}$	
14	75	100 $\mu\text{L}$ de 750 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,750mg/L)=ppm	Estándar 100 mg Hg/L	375 $\mu\text{l}$	
15	90	100 $\mu\text{L}$ de 900 $\mu\text{g/Kg}$ = ppb std (0,900mg/L)=ppm	Estándar 100 mg Hg/L	450 $\mu\text{l}$	

La curva de la celda dos no es necesaria calibrarla si las muestras presentan concentraciones muy bajas.

### 5.3.3 Preparación de estándares de control para la calibración diaria o verificación de la curva

La estabilidad de la curva de calibración en el equipo DMA-80 se verifica mediante la ejecución de análisis de los estándares de control.

Estándar control bajo para la celda cero.

Estándar de verificación Concentración Final. (Cf)	Volumen a tomar (Vi) $\mu\text{L}$	Concentración de la que se toma el volumen (Ci) Estándar intermedio	Volumen final (Vf) mL
Std 3 $\mu\text{g Hg/L}$	300 $\mu\text{L}$	500 $\mu\text{g Hg/L}$	50 mL

Estándar control medio para la celda uno.

Estándar de verificación Concentración Final. (Cf)	Volumen a tomar (Vi) $\mu\text{L}$	Concentración de la que se toma el volumen (Ci)	Estándar de verificación Concentración Final. (Cf)
Std 50 $\mu\text{g Hg/L}$	25	100 mg Hg/L	50 mL

Estándar control alto para la celda dos.

Estándar de verificación Concentración Final. (Cf)	Volumen a tomar (Vi) $\mu$ L	Concentración de la que se toma el volumen (Ci)	Estándar de verificación Concentración Final. (Cf)
Std 376 $\mu$ g Hg /L	94 $\mu$ L	100 mg Hg /L	25 mL

## 6. LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

Los solventes, reactivos, material de vidrio, celdas de cuarzo, y equipos usados en el procesamiento de la muestra pueden producir interferencias durante el análisis de la muestra. Todos estos materiales deben estar perfectamente limpios, y guardados en lugares libre de polvo.

Las contaminaciones cruzadas entre análisis pueden ocurrir al analizar una muestra de alta concentración de mercurio de 400 ng antes de analizar una de baja concentración de 25 ng. Típicamente, para minimizar la contaminación cruzada analice las muestras en lotes de baja y alta concentración, analizando siempre los de baja concentración primero. Si el proceso por lotes no puede realizarse, un análisis en blanco con un tiempo de descomposición prolongado puede ser requerido después del análisis de una muestra altamente concentrada para minimizar la contaminación cruzada.

La co-absorción de gases, tales como cloro libre y ciertas sustancias orgánicas (que son interferentes comunes como se indica en los Métodos EPA 7470 y 7471) no interfieren con la determinación de mercurio de este método; debido a que los productos son liberados en el horno de descomposición, y algunos productos de descomposición son removidos por el catalizador, el atrapamiento selectivo de vapor de mercurio en el amalgamador, convierte a esta técnica altamente selectiva.

Reacciones espontáneas: Se producen grandes cantidades de gas durante una reacción espontánea que puede no recogerse en la cámara de combustión. Los productos de pirólisis resultantes son entonces forzados demasiado rápido a través del catalizador por una onda de presión. Esto significa que el tiempo de permanencia en el catalizador es demasiado corto para que tenga lugar la conversión completa. Estos productos de pirólisis pueden causar daños al portador de oro subsiguiente y a la célula óptica. Los productos de pirólisis convertidos de manera incompleta pueden depositarse en el portador de oro y afectar la señal de mercurio real mediante absorción no específica adicional.

Altos valores en blanco: Valores de blanco excesivamente altos pueden ser causados por contaminación en el sistema de prueba o un catalizador agotado. Si es necesario, el sistema debe limpiarse o reemplazar el catalizador.

En las áreas donde la contaminación por mercurio es un problema existente, la señal de fondo puede aumentarse significativamente.

Es necesario utilizar reactivos y solventes con bajo contenido de mercurio (para análisis de trazas de mercurio). Antes de cada uso, siempre se recomienda un procedimiento de limpieza para celdas de cuarzo, en una mufla a 650 ° C – 720° C durante 8 horas como mínimo, y posteriormente someterlos al programa de limpieza interna del equipo DMA-80.

### 6.1 Condiciones Ambientales

Las condiciones ambientales del área donde se realiza la técnica son vigiladas a través de un higrómetro.

## 7. CONTROL Y ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD

- Utilizar el material de vidrio al cual se le ha realizado el control de calidad.
- Efectuar el análisis dentro del tiempo estipulado, asegurando la confiabilidad del resultado.
- Realizar la curva de calibración, entréguela al líder físico-químico para su aprobación. Verifique que la linealidad de la curva este en un valor  $r > 0.995$  en el intervalo de calibración.
- Limpiar con un blanco después de la calibración, para limpiar el sistema.
- Verifica los estándares de control después de la calibración.
- Verificar un estándar de control por cada 10 muestras. (el estándar que se corre debe estar en los rangos de la muestra). El criterio aceptable para la celda cero se establece en  $\pm 15\%$  y para la celda uno y dos del  $\pm 10\%$ .
- Se analiza un blanco de método con cada lote de muestra, uno por 20 muestras, para cada matriz o cuando se requiera en el análisis. El blanco debe ser menor, a la concentración del límite de cuantificación, para que se considere aceptable.
- Se analiza un duplicado por cada lote de 20 muestras o menos, para cada matriz. Para verificar la estabilidad y el rendimiento. El criterio aceptable se establece en  $\pm 10\%$ .
- Se analiza una muestra adicionada o matriz fortificada y un duplicado de la matriz fortificada, cada 20 días, las muestras fortificadas deben estar entre los estándares de nivel bajo y medio; es aceptable  $\pm 20\%$  de la diferencia porcentual relativa (RPD). El valor de la muestra adicionada o fortificada debe estar dentro del 20% del valor verdadero. El límite de desviación máxima para la diferencia del porcentaje relativo debe ser de  $\pm 20\%$  para así expresar la aceptabilidad. El porcentaje de recuperación del estándar adicionado debe encontrarse en el intervalo de (70 -130) %. Si los resultados de la matriz fortificada (LFM) no cumple el criterio de aceptación, tome las medidas correctivas para rectificar el efecto de la matriz, repita la adición y analice la muestra adicionada o fortificada y su duplicado. El método de adiciones estándar se utiliza para verificar la linealidad o posibles interferencias en la matriz. Asegúrese que los criterios de desempeño del método se satisfacen.
- Las prácticas de control de calidad se consideran parte integrante de cada método, para este método se incluye:

Control de calidad	Procedimiento	Frecuencia
Estándares de control	La estabilidad de la calibración del instrumento se verifica durante la ejecución mediante el análisis de los estándares de control.	Comprobado cada 10 muestras.
Blancos	Los blancos del método se analizan para confirmar la ausencia de contaminación.	Con cada lote de muestra o uno por cada 20 muestras.
Duplicados	Los duplicados se analizan para verificar el método, la estabilidad y el rendimiento.	Con cada lote de muestra o uno por cada 20 muestras.
Matriz fortificada (muestra adicionada).	El efecto de matriz de muestra se verifica mediante la adición de muestras con una cantidad conocida de estándares y luego se mide la recuperación del analito en la muestra.	Con cada lote de muestra o uno por cada 20 muestras para cada matriz.

Materiales de referencia estándar	Los estándares certificados se usan como muestras de control para verificar el rendimiento del método en la matriz.	Para cada matriz. Cuando fuere posible. Esto se realiza solamente en análisis de inter-comparación.
-----------------------------------	---	---

Tenga en cuenta los siguientes aspectos a la hora de reportar los análisis:


- (MB): Incluya un Blanco del método diario por cada lote de 20 muestras o menos. Si cualquier medición de MB es igual o superior al límite de cuantificación, tome las medidas correctivas. Esto puede incluir el re-análisis del lote de muestras. El blanco detecta contaminación. En este caso asegúrese de que la celda de cuarzo se ha sometido al proceso de limpieza, y que se ha utilizado Blind value. (BV) para limpiar el sistema del equipo DMA-80.
- Incluir estándares de control - blanco fortificado (LFB) por cada lote de 10 o menos muestras. Idealmente, variar las concentraciones del blanco fortificado para cubrir el rango desde el punto medio a la parte inferior de la curva de calibración, incluyendo el límite. Los estándares de control estipulados son: **Std 3.0 µg Hg /L rango bajo, Std 50 µg Hg /L rango medio y Std 375 µg Hg /L rango alto**. El criterio aceptable se establece en  $\pm 10\%$  para los estándares de control. Se debe correr al menos un estándar por cada 10 muestras, en la calibración diaria se deben correr los tres estándares para cada rango de trabajo, si las muestras solamente se encuentran en el rango bajo y medio solamente corra los dos estándares correspondientes a ese rango. si el resultado analítico cae fuera de los límites de control normales, debe revisarse la preparación de los estándares de control, material de vidrio, reactivos, blancos, celdas de cuarzo y sistema del DMA80; el análisis solo se puede reanudar cuando se corrija el problema.
- Por cada lote de 20 muestras o menos analice por duplicado por lo menos 1 de las muestras. El porcentaje de la diferencia entre los duplicados no debe ser mayor al 10%, si la variación excede este límite, repita el análisis del duplicado. Los duplicados evalúan la limpieza del material de vidrio, la replicabilidad del método.
- Incluir una matriz fortificada y un duplicado fortificado por cada lote de 20 o menos muestras. Añadir una concentración de cualquiera de los rangos establecidos para cada celda según corresponda. Para preparar una matriz fortificada (LFM), añada una concentración conocida de analito a una muestra de rutina seleccionada al azar, sin aumentar su volumen en más del 5%; Lo ideal sería que la nueva concentración, este en o por debajo del punto medio de la curva de calibración.

Analice una muestra y un duplicado de la misma a la cual se le ha agregado 500µL de solución estándar de 500 µg Hg/Complete a un volumen de 50 mL con la muestra correspondiente. (Para el rango bajo 5ppb). Inyecte 300µL. Analice una muestra y un duplicado de la misma a la cual se le ha agregado 25 µL de solución estándar de 100mgHg/L. Complete a un volumen de 50 mL con la muestra correspondiente. (Para el rango medio 50ppb). Inyecte 100µL.

Se escoge solamente una matriz fortificada para leer según corresponda al rango de las muestras analizadas, ejemplo si la muestra se encuentra en el rango medio se prepara una muestra fortificada para el rango medio.

- Calcular el porcentaje de recuperación y diferencia porcentual relativa. Asegúrese que los criterios de desempeño del método se satisfacen. Si los resultados de la matriz fortificada (LFM) están fuera de control, tome las medidas correctivas para rectificar el efecto de la matriz, vuelva a preparar el fortificado y verifique que el material este



	<b>INSTRUCTIVO DE ENSAYO.          DETERMINACIÓN DIRECTA DE MERCURIO TOTAL EN          SÓLIDOS Y SOLUCIONES POR DESCOMPOSICIÓN          TÉRMICA, AMALGAMACIÓN Y ESPECTROFOTOMETRÍA          DE ABSORCIÓN ATÓMICA. EPA 7473.</b>	Código: M-S-LC-1045
		Versión : 2
		Fecha: 21/10/2020
		Página: 9 de 21

limpio y libre de contaminación; La recuperación debe estar **entre 70 y 130%**, la diferencia porcentual relativa del duplicado fortificado; **RPD debe estar en el 20%**.

- Registrar los resultados de los estándares de control y los de muestras con 4 decimales, en la carta de control. Diligencie la carta de control colocando las iniciales del analista y la fecha de análisis, grafique el valor diario de la concentración de los estándares de control. Cuando los resultados se encuentren entre el límite de alarma y control, revise todo el procedimiento para determinar que ocurre. Si cualquier dato cae fuera de los límites de control debe ser reexaminado y si es necesario, se debe repetir el análisis de todo el grupo de muestras, no realice más análisis hasta verificar que sucede; comuníquelo la anomalía al líder de Físico –Química, revise e inicie nuevamente la marcha analítica cuando el líder lo autorice.

## 8. DESARROLLO

### 8.1 Principio del método.

El proceso de medición de mercurio usando el equipo DMA-80 combina las técnicas de descomposición térmica, amalgamación y espectrofotometría de absorción atómica. El espectrofotómetro consta de una lámpara de mercurio de baja presión, un paso óptico dual, tres celdas de diferente sensibilidad, y dos foto-detectores UV.

El equipo DMA-80 proporciona los siguientes rangos de trabajo:

Tri cell	
Rango	Sólidos y líquidos (ng)
Bajo	0,00 ng a 10 ng
Medio	10 ng a 20 ng
Alto	20 ng a 1500 ng,

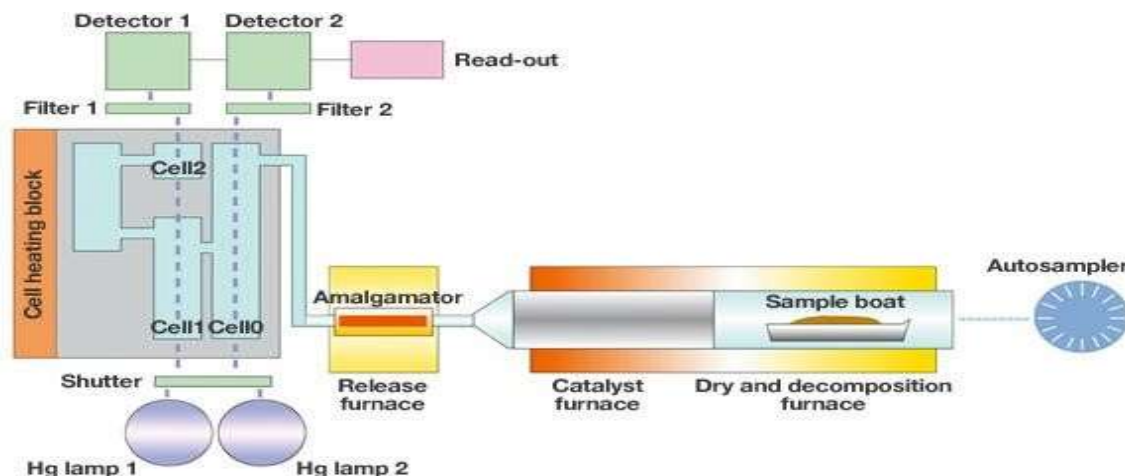
La muestra se pesa en un bote o celda de cuarzo la cual tiene una capacidad máxima de 1,5 gramos de sólido o 1,5 ml de líquido, el peso de la muestra se transfiere automáticamente desde la balanza analítica al DMA-80 o puede introducirse manualmente. La celda de cuarzo es colocada en el auto muestreador automático del equipo que tiene 40 posiciones.

El dispositivo de ingreso de muestras consiste en un soporte motorizado equipado con un bote o celda de cuarzo para la muestra; apropiada para sólidos y líquidos. Una vez que la muestra se opere manual o automáticamente, esta se introduce mecánicamente en un tubo de descomposición de cuarzo.

El tubo de descomposición se calienta por dos hornos independientemente programables: el horno de descomposición y el horno catalizador y cada horno es capaz de mantener una temperatura de al menos 750 °C. El calentamiento controlado en el horno de descomposición con un flujo continuo de aire purificado se utiliza para liberar mercurio de muestras sólidas y acuosas en el instrumento. La muestra se seca y luego se descompone térmicamente y químicamente dentro del horno de descomposición. Los productos de descomposición son transportados por el flujo de oxígeno a la sección catalítica del horno. La oxidación se completa y los halógenos y los óxidos de nitrógeno / azufre son atrapados y luego transportadas hasta El vapor de mercurio es transportado por el aire purificado y es atrapado selectivamente por el amalgamador. Después de que el sistema se purgue con aire purificado para eliminar cualquier resto de gases o productos de descomposición, el amalgamador se calienta rápidamente, liberando vapor de mercurio. El vapor de mercurio pasa a través de las celdas ópticas de absorbancia situadas en el trayecto de luz

de un espectrofotómetro de absorción atómica de una longitud de onda de 253,65 nm en función de la concentración de mercurio. La trayectoria de flujo a través del espectrómetro y las celdas se mantienen a aproximadamente a 120 °C, mediante una unidad de calentamiento, para evitar la condensación y minimizar los efectos de transferencia. Como fuente de luz se utiliza una lámpara de vapor de mercurio.

El detector está conectado a un computador para la adquisición y análisis de datos.




Esquema del sistema para análisis de mercurio DMA-80 Tri Cell.

Este método no se limita al análisis del contenido total de mercurio. Este esquema de detección puede utilizarse para el análisis de especies individuales de mercurio que han sido separadas por un método o sistema de instrumentos apropiado.

La preparación de descomposición térmica de la muestra y la detección de absorción atómica reducen el tiempo total de análisis de la mayoría de las muestras. El mercurio total (orgánico e inorgánico) en suelos, sedimentos, depósitos de fondo y materiales de tipo lodo, así como en desechos acuosos y aguas subterráneas puede determinarse sin pre-tratamiento químico de la muestra usando este método.

El sistema de hornos, cuenta con un proceso térmico de 4 fases: secado y descomposición (A), catalizado (B), y amalgamamiento (C). El calor en el horno se produce gracias a resistencia eléctrica bajo los sensores de control de infrarrojos (A y C) y termocupla (B). Todos los procesos térmicos son realizados con flujo de oxígeno con el propósito de transportar la muestra en todos los pasos y ayudar a la descomposición.



	<b>INSTRUCTIVO DE ENSAYO.          DETERMINACIÓN DIRECTA DE MERCURIO TOTAL EN          SÓLIDOS Y SOLUCIONES POR DESCOMPOSICIÓN          TÉRMICA, AMALGAMACIÓN Y ESPECTROFOTOMETRÍA          DE ABSORCIÓN ATÓMICA. EPA 7473.</b>	Código: M-S-LC-1045
		Versión : 2
		Fecha: 21/10/2020
		Página: 11 de 21

### a) Horno de Secado y Descomposición

Los propósitos de este horno son: remover la humedad de muestras sólidas, evaporación de masas de muestras líquidas y descomposición de todo tipo de estas. La etapa de calentamiento está localizada en la primera parte del tubo catalizador y es controlado por un sensor infrarrojo. La bobina del horno tiene una resistencia de alrededor de 2,9 ohm.

El horno de secado y descomposición, es el único horno que el usuario puede manipular indicando las temperaturas y el tiempo necesario para ser utilizado, esto depende del tipo de matriz que se analiza.

A continuación, se indica la definición de conceptos importantes acerca la funcionalidad de este horno.

Temperatura de secado: El proceso de secado es utilizado para remover el contenido de líquido de las muestras y para descomponer suavemente los orgánicos volátiles. Una temperatura de secado de 300° C es recomendable para la mayoría de las muestras. A esta temperatura, se alcanza el máximo rango de secado.

Tiempo de secado: La duración necesaria del tiempo de secado depende del contenido del líquido de la muestra. Una regla básica para calcular el tiempo de secado es la siguiente: multiplicar el volumen de la muestra, en unidades micro litros, con un factor de 0,6 para dar el tiempo de secado en segundos.

ej.: 100 µL x 0,6= 60 segundos.

Temperatura de descomposición: Seguido al paso de secado, la muestra es descompuesta (pirolizada) a alta temperatura. Independiente de la matriz y con el fin de obtener una completa calcinación de la muestra, la temperatura de descomposición para la mayoría de las muestras es de 650°C. Solo en este caso todo el mercurio disponible estará liberado de la matriz. Si la temperatura de descomposición fijada es muy baja, algunos de los enlaces de la matriz no serán destruidos y el mercurio quedara en el residuo de la muestra.

Tiempo de descomposición: El tiempo de descomposición es el periodo de tiempo en que la muestra es tratada a alta temperatura. Diferentes matrices de muestras requerirán diferentes tiempos de descomposición. El tiempo mínimo de descomposición debería ser de 180 segundos dependiendo de la matriz. Para muestras con un alto contenido orgánico para materiales refractarios, recomendamos un tiempo de descomposición más largo.

El tiempo de descomposición es de 3 min. para la mayoría de las muestras. Aumente el tiempo de descomposición si el análisis dio como resultado una alta RSD (> 5%) Agregue 30 segundos y analice las muestras que determinan el RSD nuevamente.

Durante el desarrollo del método para ambos tipos de muestra, fáciles de digerir y difícilmente digeribles, es repetir la serie tres veces a 180 segundos y después calcular el RSD =CV (desviación estándar relativa igual al coeficiente de variación). Si los resultados no son satisfactorios, repetir la prueba extendiendo el tiempo de descomposición.

### b) Horno catalizador

El propósito del horno catalizador es mantener la temperatura óptima de trabajo del tubo en 600°C. Dentro del tubo catalizador el mercurio procedente de la muestra es convertido en mercurio metálico, Hg<sup>0</sup>. Además, en el del tubo catalizador los productos de la reacción generados durante la descomposición de la muestra son neutralizados. La temperatura del catalizador es controlada por un termocupla tipo K (NiCr-Ni).

### c) Horno Amalgamador

La bobina del amalgamador tiene un doble propósito: mantener el tubo amalgamador estable a una temperatura de alrededor de 200°C y luego calentarla rápidamente a 900°C. La primera temperatura es necesaria para evitar la condensación del agua y retener los residuos orgánicos en el tubo amalgamador, en cambio la temperatura alta es necesaria para liberar el mercurio que fue previamente “atrapado” en ese tubo.

**d) Horno Calentamiento del bloque de cubetas** a temperatura constante, para evitar la condensación.

Tiempo de Purga: Durante las etapas de secado y descomposición, todos los productos gaseosos de la reacción son transportados por el flujo de oxígeno a través del catalizador al amalgamador. Solo el mercurio es atrapado en el amalgamador y todos los demás gases son sacados afuera del sistema.

El tiempo de purga se define con el periodo de tiempo requerido para que el flujo de oxígeno saque todos los productos de la pirolisis del sistema antes de que comience la medición del Hg. El tiempo estándar es de 60 segundos.

Tiempo de calentamiento del amalgamador: Es el periodo de tiempo requerido para que el amalgamador sea rápidamente calentado, liberando así todo el Mercurio colectado en la celda de absorción. El tiempo estándar de calentamiento es 12 segundos.

Tiempo de grabación: El tiempo de grabación corresponde al periodo de tiempo que necesita el software para grabar la señal del vapor de Hg viajando a través de las celdas de absorción de flujo. El tiempo estándar es de 30 segundos.

## 8.2 Toma y preservación de muestras.

### • Matriz aguas

Utilice contenedores de plástico de 500 mL de capacidad. Preserve la muestra inmediatamente después de su recolección agregando ácido nítrico concentrado (HNO<sub>3</sub>) para análisis de trazas de mercurio, hasta pH < 2. Usualmente sólo son necesarios 1.5 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado o 3 ml de HNO<sub>3</sub> 1+1 para su preservación. No deje cámara de aire en el recipiente; si es necesario, adicione más muestra. Después de la acidificación, codifíquela y refrigérela en nevera a  $\leq 6^{\circ}\text{C}$  y transportar al laboratorio. Analizar en un plazo no máximo de 28 días.

El mercurio metálico, algunos compuestos inorgánicos de mercurio y muchos compuestos orgánicos de mercurio son volátiles e inestables. Se recomienda analizar las muestras lo antes posible para determinar el mercurio total en la muestra, **pero en ningún caso exceder el límite de 28 días definido.**

### • Matriz sedimentos

Recolecte las muestras por arrastre, preferiblemente en los bordes del río, y si es posible, también en el centro. Mezcle y homogenice bien la muestra, tome una porción de aproximadamente 2 kg, introdúzcala en una bolsa plástica, codifíquela y envíela refrigerada a  $\leq 6^{\circ}\text{C}$  °C al laboratorio. Tan pronto la muestra llegue al laboratorio, extiéndala sobre un plástico colocado en una bandeja plástica para evitar pérdidas de líquido, ya que este contiene material particulado como arcillas y limos, que desempeñan un rol preponderante en la captación y transporte de metales. Deje secar la muestra a temperatura ambiente para evitar pérdidas de mercurio.

Una vez seca la muestra, si es necesario someterla a una molienda con la ayuda de un mortero de porcelana hasta obtener un polvo fino.

Pasar la muestra por un tamiz de malla de 63 micras, recoger el tamizado en una bolsa plástica (ziploc) previamente codificada. También se puede trabajar la muestra total molida y homogenizada sin necesidad de tamizar. **El tiempo recomendado de análisis es menor de 28 días.**

### 8.3 Limpieza de vidriería y material de campo.

Remítase al instructivo de Lavado de material de vidrio. Utilice la vidriería a la que se le haya efectuado control de calidad y reserve esta vidriería únicamente para las determinaciones de mercurio.

- El material proveniente del análisis de mercurio se lava por separado con detergente alcalino o neutro al 5% en una tina que se tiene destinada solo para este fin y que está marcada como Mercurio Hg. Lavar el material de vidrio con jabón neutro, enjuagar con abundante agua de grifo para remover los residuos de detergente y sumergir en ácido nítrico al 10 % (v/v) durante 1 hora, enjuagar con abundante agua des-ionizada. Dejar secar a temperatura ambiente y ubicar en sitio cubierto para evitar la contaminación con polvo.

### Limpieza de los botes de cuarzo

Antes de pesar los estándares y/o muestras para su análisis, es necesario limpiar exhaustivamente los botes o celdas de cuarzo. Las celdas usadas se deben sumergir en solución de detergente neutro, frotar vigorosamente con un cepillo dental de cerdas duras y enjuagar con abundante agua del grifo. Sumerja las celdas de cuarzo en una solución al 5 % de ácido Clorhídrico durante una hora o más, enjuague varias veces con agua del grifo y posteriormente con agua ultra pura.

Las celdas se colocan en una cápsula de porcelana y se introducen en una mufla a 650°C -750°C durante 8 horas, como mínimo, si es posible toda la noche. Finalmente, al 10% del lote de celdas se les verifica la limpieza someténdolas a varios ciclos de limpieza usando el programa del método "Clean procedure.m80" del analizador DMA- 80.

Programa del método "Clean procedure.m80"

Temperatura máxima de INICIO	Tiempo de secado / cenizas	Temperatura de secado / cenizas	Tiempo de purga
250°C	2:00 minutos	650°C	60sec
	1:30 minuto	650°C	

En el procedimiento de limpieza se debe obtener absorbancias (**Height**) de **0.003** o menores. Si esto no sucede, someta las celdas por un periodo más prolongado en la mufla a 750°C, y verifique la limpieza del 10% de las celdas usando el programa del método "Clean procedure.m80" del analizador DMA-80. Guarde las celdas de tal manera que estén protegidas del polvo y del aire del ambiente.

### 8.4 Ejecución de la técnica.

#### 8.4.1 Acondicionamiento del Equipo.

Equilibrio del sistema: Encienda los equipos Complementarios y Analizador de Mercurio Directo DMA-80, como indica el instructivo de manejo del equipo M-S-LC-I044, La presión de entrada de DMA-80 debe ser (60 psi). Deje que el sistema se acondicione durante **15 a 20 minutos aproximadamente**, tiempo adecuado para el precalentamiento del equipo. El interruptor de arranque en el software solo se activará cuando todos los sistemas de calefacción cuenten con la temperatura de funcionamiento. Al iniciar el software, se inicializará simultáneamente la unidad DMA-80, es decir, todas las funciones estarán en modo de espera; modo operativo.

⇒ La bandeja de la muestra automática se inicializa y se lleva a la posición de inicio.

⇒ Todos los calentadores se llevan a la temperatura de inicio.

El reloj de arena en Inicio  significa que aún no se han alcanzado los parámetros de equilibrio.

Una vez desaparezca el reloj de arena, y el equipo haya alcanzado las temperaturas y las condiciones óptimas, se

puede dar clic en .

### Condiciones instrumentales: Programa.

Seleccione el método de análisis Estándar acuoso 1.m80 para aguas y el método Sediment-1-3.m80 para sedimentos.

#### 8.4.2 Calibración.

La calibración del DMA-80 se realiza con solución líquida estándar. Los mejores resultados se obtienen con la solución líquida estándar, ya que la distribución de Hg es completamente homogénea. Existen tres rangos diferentes de trabajo para los cuales el equipo DMA-80 se calibra:

Celda cero: rango bajo 0-10 ng Hg.

Celda uno: rango medio 10- 20 ng Hg.

Celda dos: rango alto 20 – 1500 ng Hg.

Para calibrar el instrumento para su rango completo, se preparan soluciones intermedias de Hg, como se describió anteriormente. Utilice Ácido Clorhídrico al 5% para las diluciones.

Los estándares acuosos con baja concentración de Hg son muy inestables. No exponga los estándares al aire por un largo periodo de tiempo.

Agite los estándares antes de cada análisis, cierre el contenedor. No deje los estándares abiertos.

La Calibración utilizada es de tipo B: utilizando el mismo volumen, pero diferentes soluciones de estándares. Esta siempre se inicia con la más baja concentración de mercurio.

La siguiente ecuación permite determinar los volúmenes de los estándares de trabajo para calibrar el equipo DMA-80:

$$\text{Hg (ng)} = \text{Concentración de Hg en la muestra (ppm)} * 100 \text{ mg.}$$




Utilice un volumen fijo de 300 µL de estándares de varias concentraciones, para la calibración de la celda cero y un volumen fijo de 100 µL de estándares de varias concentraciones, para la calibración de la celda uno y dos. Las concentraciones de los estándares se deben ingresar al equipo en unidades de µg/Kg (ppb) o mg/Kg (ppm) como lo indica el fabricante del equipo.

µg/Kg (ppb) es igual a µg/L, para soluciones.





##### 8.4.2.1 Procedimiento de calibración

- Ejecutar una serie de valores "en blanco" (BV) antes de comenzar la calibración. La medición del "espacio en blanco" determina si el sistema está limpio y no tiene contaminación de Hg en el interior. La condensación de agua o polvo pueden dar una absorción indefinida en el espectrómetro.
- Al realizar una calibración, el instrumento primero debe ser calibrado **para 0 ng de mercurio**. Para hacerlo, en primer lugar, antes de calibrar realice un análisis de varias embarcaciones vacías (esto limpia el sistema y las celdas de cuarzo), Los botes vacíos deben procesarse repetidamente hasta que se obtenga una absorbancia baja y estable. Luego, siga el procedimiento de calibración, ejecutando uno de los barcos limpios y vacíos. En la tabla

"Resultado", ingrese 0.0000 en la columna "C ( $\mu\text{g} / \text{Kg}$ )" y 0.1 g para sedimentos o 0,2 g para agua en la columna "Peso".


- Preparar los estándares de la curva de calibración, como se indicó anteriormente en el ítem: Preparación de estándares para la curva de calibración.
- Abrir el Método.
- Abrir "Calibración DMA-80," haga clic en el botón  (Documento nuevo) para crear una nueva calibración, guárdela en la ruta: equipo: DMA80\Calibration, escoja la carpeta del año vigente y guárdela; dd/mm/aa.
- Regresar a "Meas DMA-80". Seleccionar el submenú Result y pulse el botón  para agregar un archivo de datos vacío, guárdelo en calibración equipo: DMA80\Calibration con el mismo nombre que colocho anteriormente y guárdelo también en C:\DMA80\Data escoja la carpeta del año vigente, elija la carpeta; utilice el nombre anterior. De esta forma se asegura que la calibración se guarde en el archivo de calibración y en el archivo de medidas Data.
- Haga clic en el botón "magic wand"  para construir una nueva línea. Haga clic en el campo "Nombre de la muestra" Sample-name y escribe el nombre del estándar. El primer punto de calibración será el Estándar cero (celda de cuarzo vacía), debajo de la columna "Amount", ingrese el peso en unidades de gramo (o volumen en mL) del estándar de Hg que se usará para la calibración.
- Seleccionar en la columna State de Resultados la opción "Calibrate" "C". Ingrese la concentración en la columna  $\mu\text{g} / \text{Kg}$  de la solución estándar de trabajo en unidades de  $\mu\text{g} / \text{Kg}$  (ppb).

Pos	Samplename	Weight [g]	State	Height	Hg [ng]	$\mu\text{g}/\text{kg}$	Cal-Factor
2 (2)	calibration point	0.1000g 04.02.09 13:25	<input checked="" type="checkbox"/> C 04.02.09 13:25	0.0771	0.5000	5.0000	1.0000

- Adicionar una nueva línea y repita los dos pasos anteriores para cada uno de los demás estándares que conformarán la curva de calibración. Ignore las columnas "Height" y "Cal- Factor. Los valores de la columna "Hg (ng)" serán asignados automáticamente luego del análisis, según la absorbancia (Height) medida.
- Pulsar clic en el submenú  Links y verificar que el "Cal file" y el "Method" para cada una de los estándares coincide con los archivos de Calibración y Método previamente creados.
- Pulsar clic en el botón guardar , asigne un nombre al archivo de datos y guárdelo siguiendo la ruta **C:\DMA80\ Data. De igual forma guárdelo en la carpeta C:\DMA80\ Calibration, en la carpeta correspondiente del análisis.**
- Volver al menu Measurement/Result. En la columna Pos asigne una posición par (o impar) consecutiva para cada uno de los estándares de calibración y coloque los botes en el disco del auto muestreador en las posiciones asignadas.
- Dispensar el volumen requerido ( $\mu\text{L}$ ) del primer estándar en la celda de cuarzo respectiva. Asegúrese que la celda de cuarzo se encuentre a temperatura ambiente antes de dispensar la alícuota del siguiente estándar.
- Seleccionar el modo de medición simple 
- Pulsar clic en  para iniciar la corrida de la curva de calibración.

- Tan pronto sea leído el primer patrón de calibración, guarde la calibración con el mismo nombre asignado a la calibración **C:\DMA80\ Calibration**.
- Pulsar clic sobre el menú System, esperar que la temperatura del horno (Furnace 1) esté en aproximadamente en 247°C, inyectar el siguiente estándar, y así sucesivamente.

**Nota:** Las asignaciones de las posiciones y la dispensación de las alícuotas en el modo descrito minimiza la evaporación de los estándares y mejora la veracidad de la medición. Guarde cada uno de los estándares de la curva de calibración; cada vez que los lea.


- Cuando finalice la medición de los patrones de calibración, regrese al menú Calibration. En cada celda (0 - 1 y 2) marque los estándares que tendrá en cuenta para la respectiva curva de calibración. En la columna Aprox. Method seleccione Linear como tipo de calibración.
- Verificar que el coeficiente de correlación obtenido para cada curva satisfaga el criterio de calidad establecido ( $\leq 0.995$ ).
- **Guardar nuevamente el archivo de calibración con los cambios realizados.** Al finalizar la curva asegure de haber guardado la curva en los dos archivos correspondientes: **C:\DMA80\ Data, C:\DMA80\ Calibration**.
- verificar los estándares de control una vez, después de la calibración. Los resultados deben estar dentro del 10%. Para la celda cero se acepta un 15%.
- Retirar las celdas de cuarzo del inyector automático y déjelos en jabón neutro para su posterior lavado.
- Pulsar el botón Print para obtener una vista previa del Print-Report.
- Pulsar nuevamente para imprimir el archivo seleccionado.
- Imprimir los resultados con la opción  apaisado, los resultados se deben imprimir en el formato M-S-LC-F054. Captura de datos primarios.  
Para ajustar el formato seleccione en imprimir – Propiedades, Papel/calidad, Opciones del papel y seleccione con la flecha la última opción: Hg, el cual tiene el siguiente tamaño de papel personalizado: Ancho 215,9 y Altura 315 mm. (adecuado para la impresión del formato).
- Entregar los resultados al Líder Físico – químico para que evalúe y apruebe la curva de calibración, esta curva debe ser aprobada antes de que las muestras sean procesadas.

#### 8.4.3 Lectura de muestras.

- Solicitar las muestras para análisis mediante el formato M-S-LC-F011.
- Dejar aclimatar las muestras.
- Encender el equipo como se indica en el Instructivo de manejo del analizador de mercurio directo DMA-80 Milestone.
- Esperar a próximamente entre 15 a 20 min minutos para que el sistema se acondicione, tiempo adecuado para el precalentamiento del equipo y para iniciar la medición.
- En Meas/Sample crear un nuevo archivo para las muestras a analizar y guardarlo en la ruta: Equipo\C:\DMA80\Data escoger la carpeta del año vigente, elija la carpeta correspondiente a la matriz, asígnele un nombre al archivo con fecha (dd-mm-aaaa) y guárdelo. Ejemplo: análisis aguas 19102018.
- En Links, seleccione el archivo de calibración y de método que utilizará en el análisis de las muestras. También lo puede seleccionar directamente en Meth, Calibr.
- Realizar una serie de mediciones “en blanco” (“sin bote – sin celda de cuarzo) hasta asegurar que el sistema quede libre de contaminación ( $< 0.003$  de altura). Introducir en “Amount” un peso diferente de "0,0000" (por ejemplo, 0.1000 g), para que la medición se inicie.
- Realizar una medición de blanco automático, en la columna State seleccione la opción Blind value (BV) oprima clic en Start. No es necesario introducir la posición del bote ni el peso de la muestra. El BV también lo puede



realizar a través de la pantalla del sistema, oprimiendo en el cuadro de BV. La absorbancia (Height) al iniciar los análisis debería estar en 0.003 **o menor**.

- Comprobar que la calibración inicial del sistema se mantiene analizando el estándar de control. Verificar que el valor obtenido esté dentro del intervalo aceptado. El estándar de control que se verifica es de acuerdo al rango de concentración de las muestras a analizar. Confirmar que el valor del estándar no difiera en  $\pm 10\%$  respecto al valor teórico para la celda uno y dos para la celda cero se acepta un 15%. Registre los valores de los controles analíticos en las cartas de control.
- Introduzca en la tabla de muestras la secuencia analítica siguiendo las directrices dadas en la sección “Control y aseguramiento de la calidad” de este documento. (BV, blanco de agua up, Blanco del método HCl 5%) “Lea un Blanco del método uno por cada 20 muestras o menos”, Estándar de control: “verificado en cada 10 muestras o menos”, Muestra, duplicado de muestra “uno por cada 20 muestras o menos”. Matriz fortificada “uno por cada 20 muestras o menos”, duplicado de matriz fortificada “uno por cada 20 muestras o menos”).
- Medir las muestras. Digitar el peso de cada muestra de forma manual o usando la función respectiva de la balanza. Verificar que el peso de cada muestra registrada en la tabla sea diferente a 0,0000 g, de lo contrario la medición no se podrá iniciar. Para muestras desconocidas, introduzca una cantidad pequeña (**<5 mg es decir 0.005 gramos, 0.010g – 0,050g**) para evitar la contaminación del DMA 80, o realice diluciones en la matriz de agua.
- Colocar en la balanza una celda de cuarzo en su respectivo soporte y tarar. pesar 100  $\mu\text{g}$  o menos de la muestra de sedimento, espere que se establezca la lectura y transfiera el dato a la tabla usando la tecla Enter de la balanza.
- Dispensar 200  $\mu\text{L}$  de la muestra, a una celda de cuarzo perfectamente limpia. (Directa o de la dilución, “tener en cuenta la dilución realizada para el cálculo).
- Seleccionar el modo de funcionamiento (Automático o Simple). Para una muestra líquida desconocida se recomienda operar en modo Simple, para evitar pérdidas por evaporación. Si utiliza el modo “Automatic”, asigne una posición impar (o par) consecutiva para cada uno de las muestras/controles y dispense las alícuotas correspondientes en series de tres, como máximo, a medida que progresa el proceso de medición.
- Colocar las muestras en el disco del muestreador automático y comenzar la medición pulsando Start.
- Tan pronto la muestra sea leída, pulse sobre el menú System, y espere hasta que la temperatura del horno de combustión (Furnace 1) esté en aproximadamente en 247°C, inyecte la siguiente muestra, y proceda de la misma manera para todo el lote de muestras por analizar.
- Cuando una muestra presente un valor muy alto de Hg, el equipo realizará automáticamente una o más ciclos de limpieza hasta reducir la respuesta a una señal muy baja (0.0020 ng o menos), y continuará con la lectura de muestras.
- El botón Start se iluminará en verde tan pronto finalice el análisis.
- Pulsar el botón Print para obtener una vista previa del Print-Report. Pulse nuevamente para imprimir el archivo seleccionado.
- Imprimir los resultados con la opción  forma apaisada donde permite identificar el método y la calibración usada para la corrida de las muestras; imprima en el formato M-S-LC-F054. Captura de datos primarios. Para ajustar el formato seleccione en imprimir – Propiedades, Papel/calidad, Opciones del papel y seleccione con la flecha la última opción: Hg, el cual tiene el siguiente tamaño de papel personalizado: Ancho 215,9 y Altura 315 mm.
- Los resultados son examinados por el analista, quien reportara los resultados en ppm con cuatro cifras decimales, el reporte de resultados se firma y se entrega al Líder Físico – químico.
- Diligencie el formato recepción de muestras y control de análisis M-S-LC-F002, deposite los residuos en la caneca correspondiente, solicite el lavado de material, diligenciando el formato de solicitud M-S-LC-F003.

- Una vez el registro de los resultados cuentan con las dos firmas de revisión: Líder físico-Químico y calidad, el Analista realizara la digitación en la base de datos del IDEAM.

**Nota:** las muestras con alto contenido de solidos suspendidos, material flotante; como arena se deben filtrar antes de ser procesadas para evitar daños en el detector.

**MEDICION CONCENTRADA DE LA MUESTRA:** esta opción se utiliza para concentraciones muy bajas de muestras requieren volúmenes altos para ser detectadas.

Para medir una muestra desconocida, el volumen máximo está limitado por el tamaño de los barcos de muestra para el auto-muestreador.

**Al usar la función de Concentrado, una muestra de gran volumen puede dividirse en varias alícuotas y procesarse en el sistema por separado.** Esto significa que la cantidad de Hg se recoge en el sistema hasta que se selecciona la función de fin de concentración.

**Para medir un concentrado, por ejemplo, cree:** tres nuevas líneas en la tabla "Resultados" de "DMA-80 Measurement \ Data". Pese las muestras normalmente y escriba la cantidad cada campo. **Regrese a la tabla de "Resultados", seleccione la primera línea de muestra y haga clic en el botón "Concentrar". Las primeras dos muestras se seleccionarán automáticamente.** Al hacer clic en la segunda muestra y luego en el botón de "Concentración", se seleccionarán las tres primeras muestras. Para la primera y segunda línea, la configuración del programa cambiará a Amalgam time = "0" y Recording time = "0".

1	soil						<input type="checkbox"/>	Cal 06/11.c80
1	soil						<input type="checkbox"/>	Cal 06/11.c80
1	soil	0.2752	}+	0.5153	19.6169	0.0981	<input type="checkbox"/>	0.9898 Cal 06/11.c80

La muestra se descompone térmicamente en el sistema y todo el Hg se recoge en el amalgamador, sin medición del Hg en la celda de absorción. Este procedimiento se repite para todas las muestras siguientes marcadas con la función de Concentrado. Todo el Hg recogido se mide junto con la última muestra del proceso de concentración.

Para cancelar ambas funciones, vuelva a hacer clic en el botón correspondiente. Esto es posible solo antes de que se procese la muestra.

## 8.5 Cálculos y resultados

### 8.5.1 Verificación de calibración

Cálculo para determinar el % de los estándares de control para la calibración diaria o verificación de la curva:  
Porcentaje de diferencia para los estándares.

$$\%D = \frac{(Valor\ verdadero - Valor\ encontrado)}{Valor\ verdadero} \times 100$$

### 8.5.2 Duplicado de la muestra

Diferencia porcentual relativa (RPD)

$$\%RPD = \left[ \frac{(\text{Resultado de la muestra} - \text{Resultado del duplicado})}{\frac{\text{Resultado de la muestra} + \text{Resultado del duplicado}}{2}} \right] \times 100$$

### 8.5.2 Recuperación Matriz fortificada (LFM):

$$\%R = \left[ \frac{(\text{LFM conc} \times (\text{Vol adicionado} + \text{Vol muestra}) - (\text{Conc muestra} \times \text{Vol muestra}))}{\text{Conc solución adicionada} \times \text{Vol de Adición}} \right] \times 100$$

LFM conc = Concentración de la Matriz fortificada de laboratorio.

La recuperación debe estar entre 70 % -130 %.

**Nota:** el volumen adicionado NO debe aumentar el volumen de la muestra en más del 5%.

### 8.5.3 Reporte de la concentración

El reporte del cálculo de la concentración de mercurio con referencia a la curva de calibración es generado por el software del equipo DMA-80. El software genera el resultado en las unidades de concentración (SI) establecidas en la configuración inicial de la curva de calibración usada.

Realice la conversión de unidades cuando sea necesario. (0,1 g = 100 µL).

Expresé los resultados con cuatro cifras decimales, redondeando la última cifra decimal.

Una vez finalizado el análisis de resultados coloque el registro en la AZ de Cadena de control y vigilancia de formatos correspondiente al análisis, la cual es custodiada por el Líder Físicoquímico.

Cuando los registros de los resultados cuenten con las dos revisiones: Líder físico-Químico y calidad, el Analista realizará la digitación en la base de datos del IDEAM.

## 9. DIAGRAMA

Ver anexo 1.

## 10. DOCUMENTOS DE REFERENCIA Y BIBLIOGRAFÍA

- Milestone Srl. DMA-80 Operator Manual MA 122. Italy.
- DMA-80 Technical Specifications.
- DMA-80 AC (Compresor).
- Hg Trap.
- DMA-80 Application Book.
- DMA-80 Tips and techniques.
- Parts to be replaced.



**INSTRUCTIVO DE ENSAYO.  
DETERMINACIÓN DIRECTA DE MERCURIO TOTAL EN  
SÓLIDOS Y SOLUCIONES POR DESCOMPOSICIÓN  
TÉRMICA, AMALGAMACIÓN Y ESPECTROFOTOMETRÍA  
DE ABSORCIÓN ATÓMICA. EPA 7473.**

Código: M-S-LC-1045

Versión : 2

Fecha: 21/10/2020

Página: 20 de 21

- User-Manual Balances 3Y series.
- Familiarización DMA-80
- EasyDOC DMA User Manual.
- New quartz boat 1.5ml.

## 11. HISTORIAL DE CAMBIOS

VERSIÓN	FECHA	DESCRIPCIÓN
01	21/08/2018	Creación del documento con la nueva estructura del Sistema de Gestión Integral. SGI).
02	21/10/2020	Nueva versión producto de la actualización de la documentación del Sistema Integrado de Gestión.

ELABORO:	REVISO:	APROBO:
<b>Luz Adriana Ruiz Araujo</b> Contratista Grupo Laboratorio de Calidad Ambiental	<b>Carlos M. Velásquez Martínez</b> Contratista Líder Técnico Grupo Laboratorio de Calidad Ambiental	<b>Nelson Omar Vargas Martínez</b> Subdirector de Hidrología

**ANEXO 1. Diagrama**

