

# Ventajas analíticas de las técnicas de vapor frío por borohidruro de sodio (NMX-AA-051-SCFI-2016) y por cloruro de estaño (ISO12846:2012) en el análisis de mercurio

Valladares Rodríguez María Rita\*, Flores Valverde Erasmo, Martínez Valencia Paulina.

<sup>1</sup>Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. Sn. Pablo 180, Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

\* Autor para correspondencia: mariaritaum@gmail.com

## Recibido:

23/mayo/2018

## Aceptado:

30/septiembre/2018

## Palabras clave:

Vapor frío,  
análisis de mercurio,  
generador de hidruros.

## Keywords:

Cold vapor,  
mercury analysis,  
hydride generator.

## RESUMEN

El mercurio es un elemento altamente tóxico, es volátil a temperatura ambiente y debido a su elevada presión de vapor con respecto a la de los metales, a 20°C éste se libera continuamente al ambiente en forma natural y también debido a las actividades antrópicas que favorecen su presencia en el ecosistema. De esta manera el mercurio llega al suelo, aire y agua. La preocupación de organismos internacionales y gubernamentales por cuidar la salud de la población, llevó a incluir al mercurio, como uno de los parámetros con mayor restricción en los límites máximos permisibles (LMP) para el agua potable, así, en México actualmente el LMP es 0.001 mg/L y su tendencia es a disminuirlo. Esta circunstancia ha llevado a la optimización de las técnicas analíticas que lo cuantifiquen. En este trabajo se muestran los resultados de dos técnicas analíticas por vapor frío: con borohidruro de sodio y el método ISO12846:212, cuyos alcances son de µg/L.

## ABSTRACT

Mercury is a highly toxic element, it is volatile at room temperature and due to its high vapor pressure, at 20 ° C, it is released continuously to the environment in a natural way and also due to the anthropogenic activities that favor its presence in the ecosystem. In this way the mercury reaches the ground, air and water. The concern for international and governmental organizations to take care of the health of the population, led to the inclusion of mercury, as one of the parameters with the greatest restriction in the maximum permissible limits (LMP) for drinking water, thus, in Mexico, currently the LMP is 0.001 mg / L and its tendency is to decrease it. This circumstance has led to the optimization of the analytical techniques that quantify it, in this work the results of two cold vapor analytical techniques are shown: with sodium borohydride and the method ISO12846: 212, whose scope is µg /L.

## Introducción

El mercurio es un elemento altamente tóxico, es volátil a temperatura ambiente, debido a su presión de vapor de 0.0012 mm Hg a 20°C, mayor a la de los metales, éste se libera continuamente al ambiente en forma natural y también debido a las actividades antrópicas han triplicado la presencia del mercurio en la biosfera favoreciendo su presencia en el ecosistema (Joint EPA/ASTDR, 2012; Mason, et al, 2012). El mercurio que llega a los océanos y a los cuerpos de agua, en sus distintas formas, en un ambiente disminuido en oxígeno, se reduce a mercurio elemental por acción de las bacterias del género *Pseudomonas* y así se puede evaporar; otra ruta que sigue este elemento en forma de Hg (II) y en condiciones aerobias por acción de las bacterias del género *Neurospora*, es la formación de metilmercurio (CH<sub>3</sub>Hg)<sup>+</sup>, aunque por vía anaerobia también puede metilarse el mercurio en los sedimentos (Díaz y Cortés, 2017), por la acción de las bacterias metanogénicas, siendo éste el compuesto más peligroso para los seres vivos, ya que en esta forma puede atravesar la membrana biológica, es liposoluble y presenta afinidad por los grupos sulfhidrilos de las proteínas, entrando así con gran facilidad a la cadena trófica (Albert, 1990). El metilmercurio puede volver a metilarse por acción microbiana a dimetilmercurio, que es un compuesto menos peligroso para los seres vivos. La metilación del mercurio puede explicarse debido a que el mercurio (II) es adsorbido por partículas presentes en el agua con un factor 25 veces mayor que su concentración en el agua, siendo mayor la capacidad de adsorción de algunas plantas acuáticas, como las algas que llegan a ser hasta 104 veces mayor su concentración que en el agua que las contiene, ya que el ión mercurio es insoluble en las condiciones del agua marina y dulce, por lo que se volatiliza y posteriormente con la lluvia baja al suelo y el agua (Díaz y Cortés, 2017; Albert, 1990). Debido a estas circunstancias, al alimentarse los microorganismos, ingieren el mercurio que se encuentra adsorbido en las partículas de su sustrato, por lo que al metabolizarlas producen los compuestos metilados. De esta manera el mercurio llega al suelo, aire y agua.

La preocupación de organismos internacionales, gubernamentales por cuidar la salud de la población, llevó a incluir al mercurio, como uno de los parámetros con mayor restricción en los límites máximos permisibles (LMP) para el agua potable, así, en México actualmente el LMP es 0.001 mg/L (NOM-127-SSA1-1994) y debido a su alta toxicidad, se requiere determinar su presencia

en concentraciones inferiores a este valor. Por lo que esta situación ha llevado a la necesidad de optimización de las técnicas analíticas que lo cuantifiquen.

## Metodología

En este trabajo se muestran los resultados de dos técnicas analíticas por vapor frío: la de la norma NMX-AA-051-SCFI-2016 y el método ISO12846:212, en ambos casos sus alcances son de µg/L.

### Método analítico de la norma NMX-AA-051-SCFI-2016

El análisis se realizó por absorción atómica en vapor frío con generación de hidruros, se trabajó a una longitud de onda de 253.7 nm. El equipo usado es un espectrofotómetro de Absorción Atómica GBC AA932 y el generador de hidruros de flujo continuo GBC HG3000 con flujo de la disolución de 30 ml/min, se usó como gas de arrastre argón de alta pureza de la marca Infra, a una presión de 30 a 60 psi.

### Curva tipo de Mercurio

Para la preparación de la curva tipo se usó el estándar de Mercurio marca Sigma-Aldrich, de 1000 mg/L al 12%, con el que se prepararon dos disoluciones de concentraciones de 10 mg/L y 0.1 mg/L (100 µg/L), siendo ésta última la disolución de trabajo. A partir de la disolución de trabajo se preparó la curva tipo, que constó de cinco concentraciones en unidades de µg/L: 0.5, 2.0, 5.0, 9.0, 10.0, como se muestra en la Figura 1, el volumen de estas disoluciones es de 100 ml. Para la selección de los puntos de la curva se deben tomar en cuenta las siguientes consideraciones. El primer punto debe ser igual o mayor al límite de cuantificación del método, y el último punto debe estar dentro del intervalo lineal como lo indica la norma NMX-AA-051-SCFI-2016, 2016. La digestión se realizó con 2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado, 6 ml de disolución de KMnO<sub>4</sub> al 5% o continuar adicionando hasta que permanezca el color, añadir 3.5 ml de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> al 5%. Cada estándar se debe calentar a baño maría durante dos horas, una vez que esté a temperatura ambiente, se les adiciona la cantidad necesaria de disolución de clorhidrato de hidroxilamina al 10% hasta que desaparezca la coloración oscura del estándar, control y blanco digeridos.

El borohidruro de sodio que se ocupa para la reducción del mercurio debe tener concentración del 0.6% p/v.

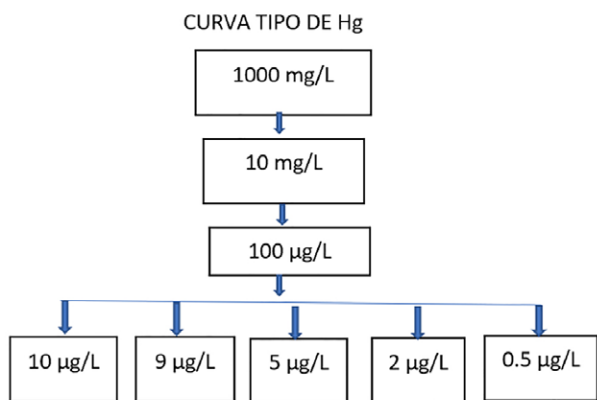


Figura 1. Disoluciones para la preparación de la curva tipo.

### Método analítico de la norma ISO12846:212

La norma ISO 12846:212 Calidad del agua. Determinación del mercurio. Método mediante espectrometría de absorción atómica (AAS) con y sin enriquecimiento. Esta norma establece dos métodos para el análisis de mercurio en agua potable, superficial, en agua de lluvia y agua residual. Uno de los métodos es el de enriquecimiento por amalgamación en soporte de oro/platino, que reporta en el intervalo de trabajo de 0.01 µg/L a 1 µg/L, con un límite medio de cuantificación de 0.008 µg/L, que proporcionan una orientación de los valores que se pueden esperar con esta técnica analítica. En el método sin enriquecimiento de la ISO 12846:212, tiene un intervalo de trabajo inicial de 0,05 µg/L a 1 µg/L, con un límite de cuantificación medio promedio de 0.024 µg/L.

En este trabajo se estudió el método para el análisis de mercurio sin enriquecimiento, que consiste en que después de la digestión, el mercurio de la disolución es oxidado a Hg (II) con una disolución de KBrO<sub>3</sub>-KBr y posteriormente reducido a mercurio elemental con cloruro estanoso en disolución, que será transportado por un gas inerte a la celda de cuarzo del instrumento de absorción atómica.

### Curva tipo de Mercurio

La curva tipo se preparó con el mismo estándar de mercurio que se usó con el método de borohidruro de sodio, Sigma-Aldrich. A partir de esta disolución se prepararon las siguientes disoluciones de trabajo: 10 mg/L, 100 µg/L, 1 µg/L y a partir de la disolución de

0.5 µg/L, 1 µg/L, 2 µg/L, 4 µg/L, 5 µg/L, a cada una de estos estándares, al control y al blanco se les agregaron los siguientes reactivos, 1.0 ml de ácido clorhídrico concentrado, 2 ml de disolución de bromato de potasio-bromuro de potasio. La disolución de bromuro de

potasio debe tener una concentración de 0.0333 mol/L, la concentración de bromuro de potasio debe ser de 0.2 mol/L y la proporción en la que se mezclan es 1:1.

El Cloruro estanoso (II) que reducirá el mercurio deberá tener una concentración de 20 g/L.

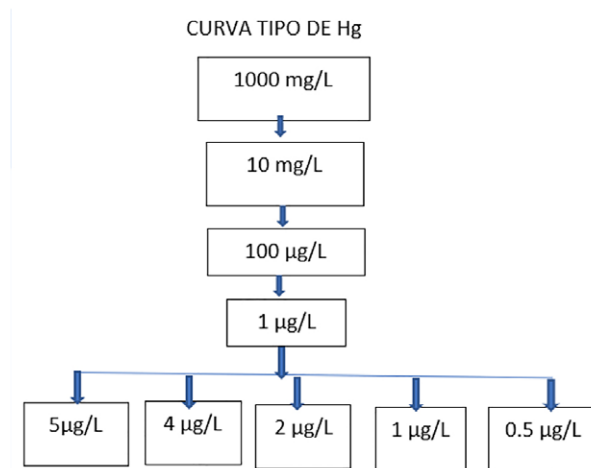


Figura 2. Disoluciones para la preparación de la curva tipo.

### Resultados y discusión

Se prepararon 10 curvas tipo para cada método analítico comparado. El límite de cuantificación medio obtenido para el análisis con la metodología de la norma NOM-AA-051-SCFI-2016, fue de 1.04 µg/L, el límite de detección observado fue de 0.62 µg/L y el porcentaje de recobro de la muestra control obtenido fue del 93%.

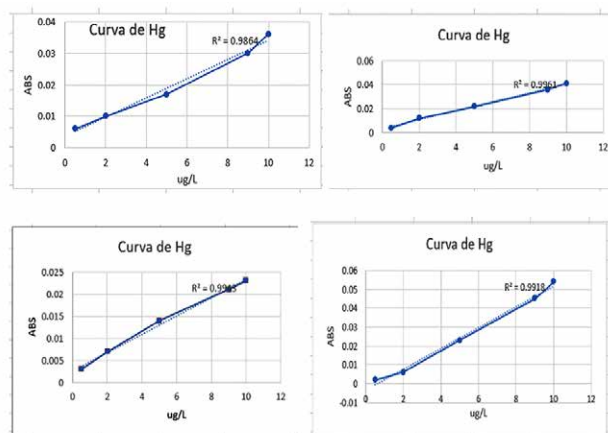


Figura 3. Curvas de calibración obtenidas con el método analítico por generación de hidruros con borohidruro de sodio.

Con la metodología de la norma ISO12846:212 se desarrollaron 10 curvas tipo, obteniéndose como límite de cuantificación medio de 0.043 µg/L y un límite de

detección de 0.28 µg/L, con un porcentaje de recobro del 90 %.

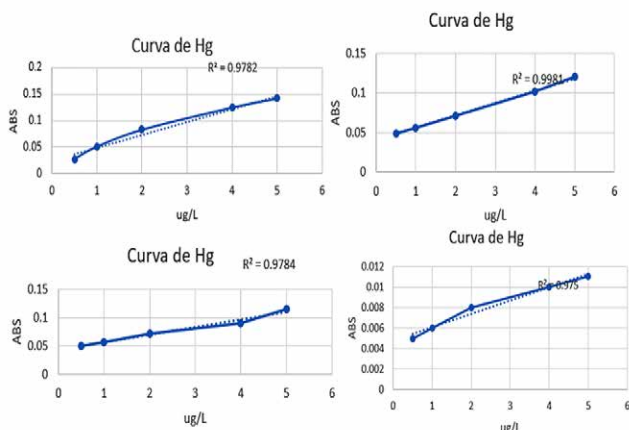


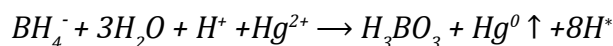
Figura 4. Curvas de calibración obtenidas con la técnica analítica de cloruro estanoso.

## Conclusiones

Observando los resultados obtenidos de las curvas de calibración de las figuras 3 y 4, se aprecia que en último valor de la concentración de Hg el valor de la absorbancia pierde la linealidad, lo que puede indicar que el intervalo superior de la curva de calibración debe disminuirse a 9 µg/L para la detección con borohidruro de sodio y a 4 µg/L para su análisis con cloruro de estaño (II).

En lo que respecta a la sensibilidad de la señal, es posible apreciar que la diferencia entre la magnitud producida para un mismo estándar es aproximadamente del orden de 20 veces mayor para el análisis con cloruro de estaño (II), por ejemplo, para el estándar de 0.5 µg/L se registra una señal de absorbancia de 0.002 (con borohidruro de sodio), mientras que la absorbancia para la medición con cloruro de estaño (II) registra un valor de 0.049.

Los resultados observados permiten suponer que la reacción de reducción del mercurio con el borohidruro de sodio sucede a menor velocidad que la que se presenta con el cloruro de estaño (II) o que sea una reacción con mayor rendimiento para este último reactivo reductor, de esta manera se podría explicar la amplificación de la señal en la absorbancia.



Es recomendable realizar mayor número de experimentos y realizar las determinaciones estadísticas (precisión, exactitud, repetibilidad, límite de detección, límite de cuantificación, coeficiente de variación, incertidumbre)

para validar los métodos analíticos. Sin embargo, es importante señalar que ambas técnicas analíticas están cercanas al alcance que establecen.

## Referencias

Albert L. (1990). Curso Básico de Toxicología Ambiental. 1ª Ed. Limusa, p 123-133.

Díaz A. C. J., Cortés P. S. B. (2017). Contaminación en Bogotá y su conurbano. 1ª Ed. Universidad Central, p. 62-68.

ISO (2012). ISO12846:212 Water Quality- Determination of mercury- Method using atomic absorption spectrometry (AAS) with and without enrichment. ISO.

Joint EPA/ATSDR National Mercury Cleanup Policy Workgroup. (2012). Chemical-Specific Health Consultation. Recuperado el 11 de junio de 2018 de [https://www.atsdr.cdc.gov/emergency\\_response/Action\\_Levels\\_for\\_Elemental\\_Mercury\\_Spills\\_2012.pdf](https://www.atsdr.cdc.gov/emergency_response/Action_Levels_for_Elemental_Mercury_Spills_2012.pdf)

Mason. P. R., Choi L. A., Fitzgerald F. W., Hammerschmidt R. C., Lamborg H. Carl., Sorensen L. A., Sunderland M. E. (2012). Mercury Biogeochemical Cycling in the Ocean and Policy Implications. *Environmental research* 119: 101-17.

Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. (2016). NMX-AA-051-SCFI-2016. Análisis de agua.- Medición de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas-. Diario Oficial de la Federación.

Secretaría de Salud (1994). NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México. Diario Oficial de la Federación.