

## Determinación de mercurio por espectrofotometría de absorción atómica

H. GONZÁLEZ Y A. TAGLE

*Instituto de Química y Biología Experimental, A. C. C.  
y Centro Nacional de Investigaciones Científicas,  
Ciudad de la Habana, Cuba*

*Recibido: 30 de septiembre de 1981*

*Recibido: 1 de febrero de 1982*

**ABSTRACT.** The atomic absorption determination of mercury by the "cold vapor" technique is applied. The method developed is intended for the routine analysis of several samples daily. The procedure is suitable for the mercury determination in different matrices. The absolute quantity of mercury analysed lies between 40 and 200 ng, with a coefficient of variation of 5,2%. The method is statistically evaluated through the analysis of a marine water sample.

**RESUMEN.** Se presenta la determinación de mercurio por espectrofotometría de absorción atómica según la técnica del "vapor frío". El método se ajusta para el análisis rutinario de un gran número de muestras, diario. La vía empleada es adecuada para el análisis de muestras de las más variadas matrices. Se trabaja en un rango entre 40 y 200 ng, con un coeficiente de variación medio del 5,2%. La aplicación de la técnica se evalúa estadísticamente a través del análisis de una muestra de agua de mar.

### INTRODUCCION

La toxicidad, que para los seres vivos representa la presencia del mercurio aun en muy bajas concentraciones, ha motivado el desarrollo de técnicas analíticas de alta sensibilidad. Las técnicas para la determinación analítica de bajas concentraciones de mercurio, cuya aplicación no requiere de un equipamiento altamente sofisticado (activación neutrónica, fluorescencia de rayos X) son las espectrofotométricas midiendo la absorbancia de un complejo coloreado<sup>2-13</sup> y la espectrofotometría de absorción atómica con llama<sup>14-16</sup> o por el método del vapor frío<sup>17-18</sup>. Este último representa las siguientes ventajas con respecto a los primeros: libre de interferencias químicas; el límite de detección inferior y la realización de la técnica es más sencilla.

En nuestro país, debido a los avances impetuosos de la salud pública y la industrialización, se hace cada vez más necesario el montaje de técnicas analíticas sensibles y precisas que, como la anteriormente expuesta, contribuyan al control de la contaminación del medio ambiente para evitar problemas futuros por el peligro ecológico que ésta presenta.

Diversas firmas y autores han desarrollado equipos y técnicas para el análisis por esta vía. En este trabajo presentamos el análisis por esta técnica utilizando como punto de partida el aditamento comercial de la Firma Pye Unicam<sup>19,20</sup> y la evaluación matemática de los resultados obtenidos.

## MATERIALES Y METODOS

*Equipo*

Espectrofotómetro de absorción atómica SP-90, Serie 2 de la firma Pye Unicam equipado con lámpara de cátodo hueco y aditamento para la determinación de mercurio por la técnica del "vapor frío" de la misma firma; registrador Servotrace de la firma Sefram.

*Reactivos*

*Solución patrón de mercurio.* Se disuelven 1,3520 g de  $\text{HgCl}_2$  en 250 mL de agua bidestilada, se diluye a un litro y se conserva en frasco de polietileno.

*Solución cloruro de estaño (II).* Se disuelven 25 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 50 mL de HCl concentrado, se diluye con agua bidestilada hasta 250 mL y se añade estaño metálico, calentando la mezcla hasta que desaparezca el precipitado.

*Técnica Operatoria*

La muestra, en caso de la determinación de mercurio total, se digiere, según la matriz de acuerdo a diversos métodos propuestos en la bibliografía<sup>20-23</sup>. Para la determinación del mercurio inorgánico se toma la alícuota del líquido correspondiente y se lleva a un volumen aproximado de 70 mL en un frasco erlenmeyer (F) (Fig. 1), se le adicionan 2 mL de la solución de  $\text{SnCl}_2$ , se tapa con el burbujeador (B), y cerrando el sistema con la llave (LL) se bombea (A) hasta lograr una estabilidad de la señal en el registrador (R), luego de logrado esto se evacúa el sistema con la llave (LL) haciendo pasar los vapores por el frasco trampa (T) que contiene una solución de permanganato de potasio al 5% m/v en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5N.

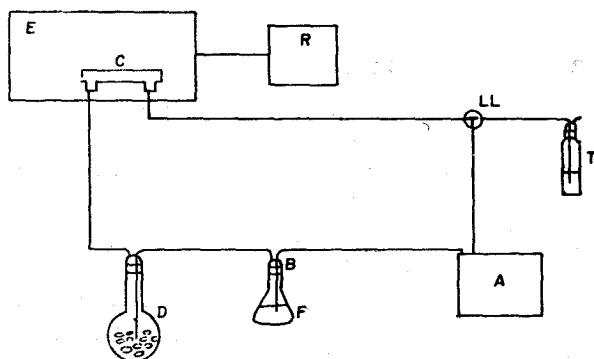


Fig. 1. Esquema del equipo. A. Bomba de aire; B. Burbujeador; C. Celda de absorción con ventana de cuarzo; D. Balón desecador; E. Espectrofotómetro de Absorción Atómica; F. Frasco erlenmeyer; R. Registrador, LL. Llave de tres vías; T. Trampa

Para construir el gráfico de calibración, se pipetea las alícuotas correspondientes, se les añaden 70 mL de agua bidestilada y se lleva a cabo el mismo proceso descrito anteriormente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El trabajo se comenzó empleando el aditamento comercial para la determinación de mercurio sin realizarle modificaciones, éste difiere del anteriormente descrito en la ausencia de D, LL y T y la existencia de un pequeño tubo desecador (S) (filtro de vidrio poroso relleno con lana de vidrio) que se coloca entre F y C. Este tubo (S), así como otro mucho mayor del mismo tipo, resultaron insuficientes para eliminar la humedad del sistema, aunque se utilizaron diversas variantes de desecantes como algodón, lana de vidrio y  $\text{CaCl}_2$ . Esta humedad causaba la saturación del sistema luego de la 7<sup>ma</sup> y 8<sup>va</sup> medición, provocando una importante pérdida de sensibilidad y precisión. Esta dificultad fue resuelta sustituyendo S por D (matraz de 500 mL de capacidad conteniendo en capas alternas algodón y  $\text{CaCl}_2$  desecante) e intercalando entre las mediciones una etapa de secado consistente en hacer pasar durante 2 min el aire contenido en el sistema, después de evacuar el mercurio medido, por un frasco erlenmeyer de 500 mL de capacidad que contenía  $\text{CaCl}_2$  desecante (M), permitiendo realizar más de 40 mediciones seguidas sin que se confronten problemas de humedad en el sistema. Al finalizar el trabajo, el sistema debe ser desarmado y las partes cuidadosamente lavadas con agua regia antes de volverse a utilizar. El contenido de D y M se renueva en esta etapa.

El sistema puede ser trabajado lo mismo cerrado que abierto, siendo el último más rápido al medirse la señal instantánea en el registrador pero inferior en sensibilidad y precisión ya que a bajas concentraciones la señal es lo suficientemente intensa como para vencer la inercia del registrador. Para el objetivo del trabajo se prefirió el sistema cerrado por alcanzar los mejores valores en esos parámetros aunque es más lento el proceso.

### *Calibración*

Las condiciones de trabajo para la medición de los valores de la calibración se optimizaron según el algoritmo Simplex, en la modificación de Nelder y Mead<sup>24</sup> para los parámetros corriente de la lámpara y abertura de la ranura. Se optimizó bajo el criterio de máxima señal con mínimo error ( $S_{\text{min}}$ ). Las condiciones óptimas determinadas fueron 4,5 mA de corriente y 0,2 mm de abertura de la ranura.

Se procedió a construir una curva de calibración a partir de soluciones que contenían de 40 a 200 ng de Hg. A concentraciones inferiores a éstas, comienza a haber pérdidas de Hg en el sistema, que hacen la calibración dependiente de las mismas, y por ende no se cumple la linealidad en este rango. En nuestro caso calculamos el punto a partir del cual la relación se aparta significativamente de una recta (prueba F de las va-

rianzas) y utilizamos como rango de trabajo aquel en que la linealidad esté asegurada estadísticamente. (Fig. 2).

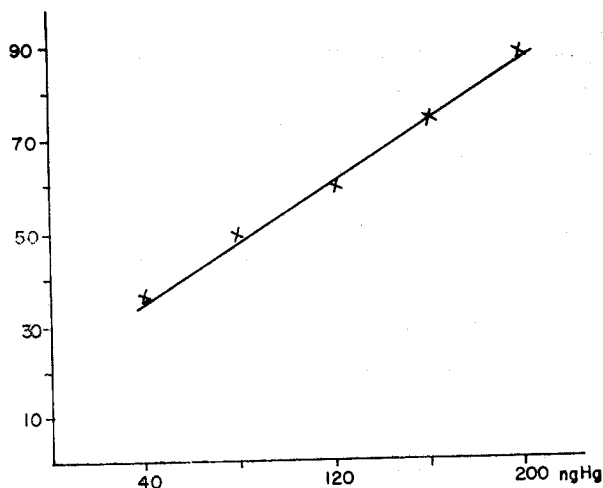


Fig. 2. Gráfico de calibración para el análisis del mercurio inorgánico

Los valores de la recta de calibración fueron procesados según cálculos estadísticos y los resultados se expresan en la Tabla I.

TABLA I

*Cálculo estadístico de los valores de la curva de calibración*

b — 21,95	$V_x$ — 5,23%
m — 0,32	$S_0$ — 1,12
r — 0,99	Conc. media — 120 ng

b — intercepto con el eje Y; m — pendiente de la recta; r — coeficiente de correlación;  $S_0$  — desviación típica de los valores de la recta;  $V_x$  — coeficiente de variación a una concentración media.

TABLA II

*Cálculo estadístico de los valores del análisis de la muestra de agua de mar y de los parámetros de la recta de calibración*

b — 3,25	r — 0,99
m — 0,12	x — 0,39 ppb

### Aplicaciones

Se aplicó el método a varias matrices, por ejemplo, tejidos animales, plantas, sedimentos, minerales, agua natural y de mar y suelos.

Como ilustración presentamos los resultados del análisis de una muestra de mar procedente de nuestras costas. Los valores del análisis y de la calibración se presentan en la Tabla II.

### CONCLUSIONES

El método y el equipamiento descritos y suministrados por la firma comercial necesitaron varias modificaciones para poder realizar el análisis de un gran número de muestras sin que se presentara la dificultad de la saturación del sistema por humedad. Esto se logró satisfactoriamente reemplazando el tubo desecador original por un recipiente mayor e intercalando una etapa de secado entre las mediciones. El método de "vapor frío" es, en esta variante simple y de fácil aplicación en laboratorios que posean un equipamiento sencillo de espectrofotometría de absorción atómica. La sensibilidad y precisión alcanzadas cumplen los requisitos necesarios para detectar el Hg en los niveles de concentración considerados tóxicos en alimentos. Para mejorar la sensibilidad es necesario recurrir a preconcentraciones del elemento que pueden ser empleo de soluciones<sup>25</sup> o por la utilización de "trampas" de metales nobles<sup>26,27</sup>. Esta vía posibilita asimismo acortar el recorrido del vapor por el sistema y por tanto influye positivamente en la precisión del método. Esta técnica es de fundamental conocimiento y aplicación en los laboratorios de Absorción Atómica, ya que posibilita el análisis rápido, sensible y preciso del Hg, tan engorroso por otras vías, en una amplísima gama de matrices.

### REFERENCIAS

1. D'ITRI P.A. AND D'ITRI F.W. Mercury contamination: a human tragedy, Wiley Interscience, USA, 1977.
2. SANDELL E.B. "Colorimetric Determination of Traces of Metals" 261, 3rd. Ed., Interscience, N. Y. 1965.
3. IMAI H. Nippon Kagaku, Zasshi (*J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*), 90, 1969.
4. KOMATSU S., AND NOMURA T. *ibid*, 88, 542, 1967.
5. KOMATSU S., NOMURA T. AND SAITO M. *ibid*, 1124, 1967.
6. PAPPAS A.J. AND POWELL H.B. *Anal. Chem.*, 39, 579, 1967.
7. KOTSUJI K. *Bull. Chem. Soc. Japan* 38, 402, 1965.
8. YAMAMOTO Y., KIKUCHI S., HAJASHI Y. Y KUMAMAN T. *Brursehi Kayabu*, 16, 1931, 1967.
9. WEBBER P. Z. *Anal. Chem.* 149, 161, 1956.
10. *Ibid*, 241.

11. *Ibid*, 150, 276, 1956.
12. *Ibid*, 151, 276, 1956.
13. TSUBAUCHI M. *Anal. Chem.*, 42, 1087, 1970.
14. PAPPAS E.G. AND ROSENBERG L.A. *J. Assoc. Offic. Anal. Chem. (ADAC)* 49, 782, 1966.
15. WILLIS J.B. *Anal. Chem.*, 34, 614, 1962.
16. TORIBORA T.Y. AND SHIEKDS C.P. *Am. Ind. Hijg. Assoc. Journal*, 29, 87, 1968.
17. POLUEKTOV N.S., VITKUN R.A., ZELYUKOVA YU. V. *Zh. Anal. Khim.* 19, 937, 1964.
18. HATCH W.R. AND OTT W.L. *Anal. Chem.* 40, 2085, 1968.
19. Mercury Cold Vapour Analyser Kit- Pye Unicam AA/4 Accesories, June 1974.
20. Mercury in Canned fish, Pye Unicam AA Method 1971.
21. URE A.M. AND SHAND C.A. *Anal. Chim. Acta* 72, 63, 1974.
22. ISKANDAR I.K., SYERS J.K., JACOBS L.W., KEENEY D.R. AND GILMOUR J.T. *Analyst. (London)* 97, 388, 1972.
23. CRANSTON R.E. AND BUCKLEY D.E. *Environmental Science Technology*, 6, 274, 1972.
24. NELDER J.A. AND MEAD R. *Computer J.* 7, 308, 1965.
25. TOPPING G. AND PIRIE J.M. *Anal. Chim. Acta* 62, 200, 1972.
26. OLAFFSON J. *Anal. Chim. Acta* 68, 207, 1974.
27. BAUZANNE M., SIRE J., VOINOVITCH I.A. *Analysis* 7, 62, 1979.