

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TITULO
PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

**DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y APLICACIÓN DE UN
SISTEMA PARA EL ANÁLISIS DE MERCURIO POR EL
METODO DE VAPOR FRIO POR ABSORCIÓN
ATÓMICA**

MARIA CARMEN TUIRO SALVADOR

**LIMA-PERÚ
2003**

RESUMEN

La contribución del hombre a la dispersión del Mercurio a través del medio ambiente ha sido la causa principal de presión económica a las industrias, y por tanto a la búsqueda de cada vez mejores y más confiable métodos de su análisis.

Una vez que el método de espectrometría de Absorción Atómica se confirmó como el más rápido, versátil y preciso de análisis de elementos a niveles de trazas se ha difundido grandemente, pero el análisis de Mercurio no recibe mayor aporte hasta que se descubre el modo de generación de vapor atómico por el método redox en frío. Este proceso en forma de aditamento del equipo de Absorción Atómica es comercializado como Kit de Mercurio. En el presente trabajo explicaremos primero como funciona el sistema y luego paso a paso la construcción del mismo, no sin antes haber escogido las mejores alternativas de diseño en base a lo desarrollado anteriormente. Se incluye además la mejora de construcción de la celda de absorción, haciéndola desarmable, sin alterar sus propiedades analíticas como se observa en el capítulo de calibración y aplicación del sistema construido.

El sistema consiste en que el mercurio por reacciones de oxido reducción es reducido a su forma metálica elemental en una solución, donde es arrastrado por un gas directamente hacia una celda de vidrio con ventanas de cuarzo y donde absorbe la radiación producida por una fuente de luz del mismo elemento.

Este sistema viene aplicándose en el laboratorio N° 22 de Espectrometría de la Facultad Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería en conjunto con un equipo de Absorción Atómica SHIMADZU 6701F.

INDICE DE FIGURAS

	Pags.
Figura 1.1 Esquema del Espectrofotometro de Absorción Atómica	1
Figura 1.2 Esquema de un equipo de Absorción Atómica con Atomizador de Flama	2
Figura 1.3 Atomizador de flujo laminar	3
Figura 1.4 Procesos fisicoquímicos de la flama	4
Figura 1.5 Espectrofotometro de Absorción Atómica con Flama de Oxido Nitroso – Acetileno	5
Figura 2.1 Ciclo geoquímico del Mercurio	11
Figura 2.2 Curvas de calibración de Hg (I) y Hg (II) a similar concentración	25
Figura 2.3 Sistema de atomización de Vapor Frío	27
Figura 3.1 Sistema de Vapor Frío de Análisis de Mercurio	33
Figura 4.1 Vista de las partes de la celda	35
Figura 4.2 Celda de atomización completa	35
Figura 4.3 Pulidora y forma de pulimentación de las ventanas de cuarzo	36
Figura 4.4 Sistema de atomización del Mercurio instalado en el Espectrofotometro A.A. Shimadzu 6701F	36
Figura 4.5 Gráfico del tiempo de retención óptimo	32
Figura 4.6 Pruebas para determinar el flujo óptimo de gas portador	39
Figura 4.7 Curvas de calibración del Mercurio	41
Figura 6.1 Ciclo local del Mercurio	53
Figura 6.2 Metilación aeróbica del Mercurio	54

INDICE DE TABLAS

	Pags.
Tabla 1.1 Tipos de Flama	4
Tabla 2.1 Contenido medio en mercurio de las rocas ígneas	9
Tabla 2.2 Contenido en mercurio de las rocas sedimentarias	10
Tabla 2.3 Usos del mercurio y porcentaje del metal usado anualmente	12
Tabla 4.1 Datos de prueba para determinar el tiempo de retención	37
Tabla 4.2 Datos de prueba de determinación de precisión y exactitud	42
Tabla 4.3 Datos de calibración con estándar referencial IAEA-336	42
Tabla 5.1 Algunos valores de mercurio analizados	44
Tabla 5.2 Datos obtenidos de sedimentos	45
Tabla 5.3 Datos de diversos tipos de muestras de la zona de Cajamarca	46
Tabla 5.4 Puntos de ubicación de monitoreo de río Llaucano	48
Tabla 5.5 Resultados del análisis de metales disueltos en aguas del monitoreo de la cuenca del río Llaucano – abril 2002	48
Tabla 5.6 Datos del análisis de Mercurio en Líquenes	50
Tabla 5.7 Datos del análisis de Mercurio en solución de captación de Permanganato de Potasio	51
Tabla 6.1 Semieliminación del Metilmercurio	57
Tabla 6.2 Efectos tóxicos del Metilmercurio	59

DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y APLICACIÓN DE UN SISTEMA PARA EL ANÁLISIS DE MERCURIO POR EL METODO DE VAPOR FRIO POR ABSORCIÓN ATOMICA

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

I.-	FUNDAMENTOS DE ATOMIZACION EN ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN ATOMICA	1
I.1	Principio	1
I.2	Sistemas de atomización	2
I.2.1	Atomización por flama	3
I.2.2	Atomización electrotérmica	3
	a.- Atomización directa en flama de flujo laminar	3
	b.- Atomización por el kit de hidruros	5
I.2.3	Generación de átomos libres por procesos Redox	7
II.-	ATOMIZACION DEL MERCURIO	8
II.1	Geoquímica del Mercurio	8
II.1.1	Ciclo geoquímico del Mercurio	10
II.1.2	Fuentes naturales y antropogénicas	11
II.1.3	El Mercurio en la Biosfera	12
II.2	Química del mercurio	13
II.2.1	Propiedades fisicoquímicas	13
II.2.2	Compuestos y estados de oxidación	14
	II.2.2.1 Combinaciones de Mercurio (I)	14
	II.2.2.2 Combinaciones de Mercurio (II)	18
II.3	Características de la atomización en flama del Mercurio	25
II.4	Principio de la atomización por proceso redox del mercurio	26
II.5	Interferencias analíticas en el método del vapor frío	28

III.- CARACTERÍSTICAS DE DISEÑO DEL SISTEMA PARA ATOMIZACION DEL MERCURIO POR EL METODO DEL VAPOR FRIO	29
III.1 Alternativas de tamaño y diseño	29
III.2 Tipos de desecadores	30
III.3 Frascos de reacción	31
III.4 Definición de la mejor alternativa	32
IV.- OPTIMIZACION Y CALIBRACIÓN DEL SISTEMA DISEÑADO	34
IV.1 Optimización física	34
IV.1.1 Construcción de la celda	34
IV.1.2 Optimizar el paralelismo de las ventanas de cuarzo	35
IV.1.3 Construcción del sistema colindante	36
IV.2 Optimización de parámetros fisicoquímicos	37
IV.2.1 Velocidad de flujo y tiempo de retención	37
IV.2.2 Volumen de muestra y concentración	40
IV.3 Calibración química	40
IV.3.1 Curvas de calibración	40
IV.3.2 Sensibilidad, precisión y exactitud	41
IV.3.3 Método analítico	43
V.- APLICACIONES DEL SISTEMA DISEÑADO Y CONSTRUIDO	44
V.1 Aplicaciones en minerales	44
V.2 Aplicación en suelos y sedimentos	45
V.2.1 Primer caso de aplicación	45
V.2.2 Segundo caso de aplicación	45
V.3 Aplicación en muestras de aguas	47
V.4 Aplicación en materiales biológicos	49
V.5 Aplicación en el análisis de Mercurio en el aire	50
VI.- TOXICOLOGÍA DEL MERCURIO	52
VI.1 Ciclo local del Mercurio	52

VI.2	Vías de entrada, biotransformación y eliminación	55
VI.2.1	Vías de entrada del Mercurio	55
a.-	Vapor de Mercurio	56
b.-	Compuestos inorgánicos del Mercurio	56
c.-	Compuestos alquimercuriales	56
VI.2.2	Vías de eliminación del Mercurio	57
VI.3	Estudios experimentales	57
VI.3.1	En vapor de Mercurio	57
VI.3.1	Compuestos Orgánicos e Inorgánicos del Mercurio	58
VI.4	Estudios epidemiológicos	
VI.4.1	En vapor de Mercurio	58
VI.4.2	Con metilmercurio	58
VI.5	Recomendaciones	60
VII.-	CONCLUSIONES	61
VIII.-	BIBLIOGRAFÍA	62
IX.-	ANEXOS	64
X.-	GLOSARIO	65

INTRODUCCIÓN

Los bajos niveles de Mercurio en las aguas naturales sedimentos y biomateria como los peces, han presentado graves problemas en su determinación analítica, ante esto fue necesario desarrollar métodos más sensibles, precisos y viables para su estimación, el cual sería el método de atomización por proceso redox sin flama como parte del método espectrofotométrico instrumental de Absorción atómica.

El mercurio elemental ha sido extensamente usado en la extracción de oro de placeres en las riveras de los ríos por su eficiencia en la recuperación del oro por amalgamación. Otro importante uso ha sido como fungicida en la agricultura y también en equipos como lámparas, medidores de flujos y termómetros.

El mercurio se presenta en el medio ambiente en varias formas químicas, y las propiedades químicas físicas y toxicológicas de cada forma también varían. Debido a esto es importante la determinación de las magnitudes de la concentración del total y de cada fracción de mercurio en una muestra.

El trabajo desarrollado se presenta como alternativa ante las dificultades analíticas, económicas y de tiempo requerido por los métodos convencionales como la fotometría, etc. Y con límites de detección muy altos; pero la ventaja mas grande es su sensibilidad ,lográndose límites de detección en el rango de ppb ($\mu\text{g/L}$)

El presente trabajo tiene como objetivo mostrar la construcción diseño, calibración y aplicación del sistema de atomización redox sin flama para el análisis de mercurio, acoplable a la mayoría de instrumentos analíticos de Absorción Atómica y además la simplicidad y bajo costo con que puede lograrse. Añadiendo como ventaja la versatilidad de que la celda es desarmable.

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE ATOMIZACION EN ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN ATOMICA

CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE ATOMIZACION EN ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN ATOMICA

I.1 PRINCIPIO

La espectrofotometría de absorción atómica es un método analítico para la determinación cuantitativa de elementos. Esta basado en que la absorción y emisión de energía de los elementos atómicos es cuantizada por lo tanto una radiación de longitud de onda del elemento a analizar puede ser absorbida solo por átomos libres al estado fundamental del mismo elemento, que se encuentran en su camino en forma de vapor atómico.

El proceso se puede describir y esquematizar (Fig. 1.1) de la siguiente manera :

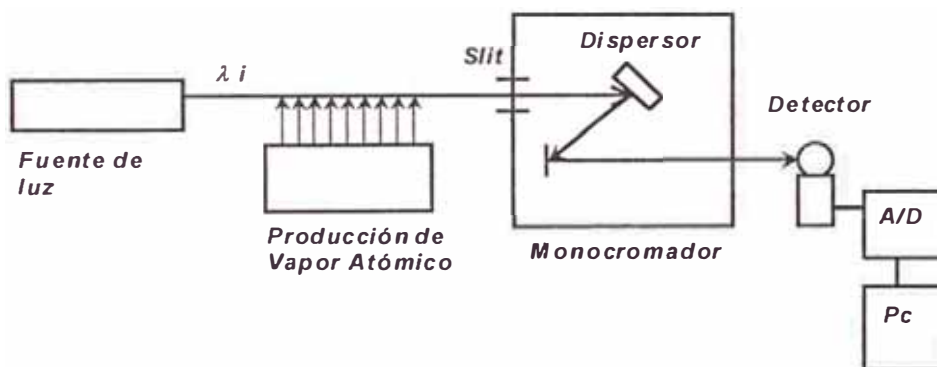


Fig. 1.1 Esquema del Espectrofotómetro de Absorción Atómica

Una fuente de luz produce un haz de radiación del elemento a analizar, que atraviesa el vapor atómico producido (por alguno de los métodos de atomización que serán mencionados luego) y el cual absorbe parte de la radiación inicial; un sistema monocromador recibe la radiación residual y separa una λ característica del analito la cual es pasada al detector donde es convertida en pulso eléctrico, amplificada y comparada con la Intensidad

de radiación inicial, obteniéndose una absorbancia debido al vapor atómico del elemento a analizar.

El vapor atómico puede ser producido de diversas formas como

- a) Atomización por flama
- b) Por generación y reducción de hidruros
- c) Atomización electrotérmica
- d) Generación de átomos libres por proceso redox

De los cuales el ultimo es el que utilizaremos.

Como se observa en el siguiente esquema (Fig. 1.2) las partes del equipo permanecen constantes, lo que varia en el esquema es el sistema de atomización

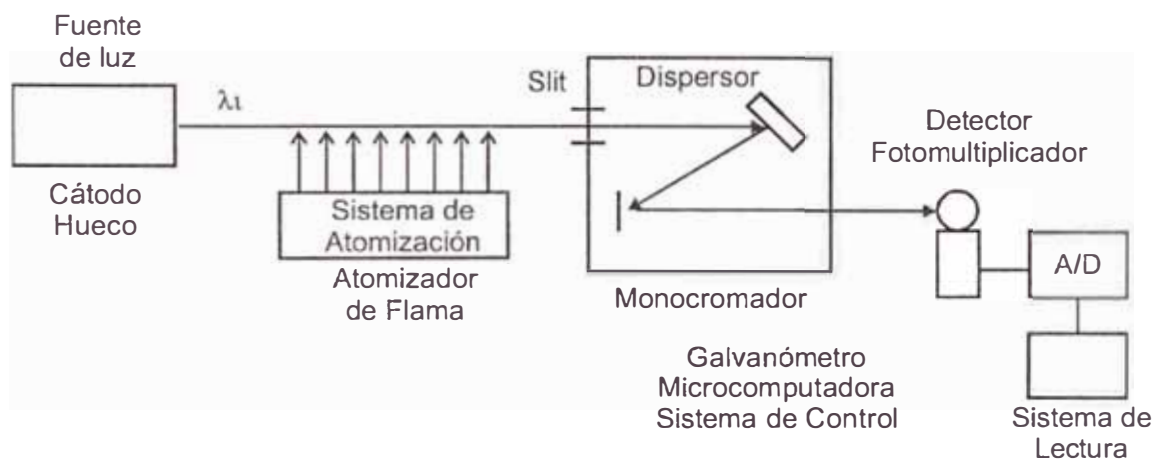


Fig. 1.2 Esquema de un equipo de Absorción Atómica con Atomizador de Flama

I.2 SISTEMAS DE ATOMIZACIÓN

Para aplicar el método de Absorción Atómica el elemento a analizar de la muestra, debe estar completamente disuelto en una solución. El proceso de atomización consiste en llevar a vapor atómico la mayor parte de los elementos contenidos en una muestra y al estado fundamental como átomos libres deben permanecer en el vapor atómico el tiempo suficiente para

absorber la radiación que lo atraviesa, lo cual se logra controlando las condiciones del sistema de atomización.

I.2.1 ATOMIZACIÓN POR FLAMA

Se tienen dos métodos en los que se utiliza la Flama:

a.- ATOMIZACIÓN DIRECTA EN FLAMA DE FLUJO LAMINAR

La muestra líquida es aspirada y pulverizada, después de lo cual se mezcla como fino aerosol con los gases comburente y combustible, que lo transporta hacia un quemador de flujo laminar (Fig. 1.3)

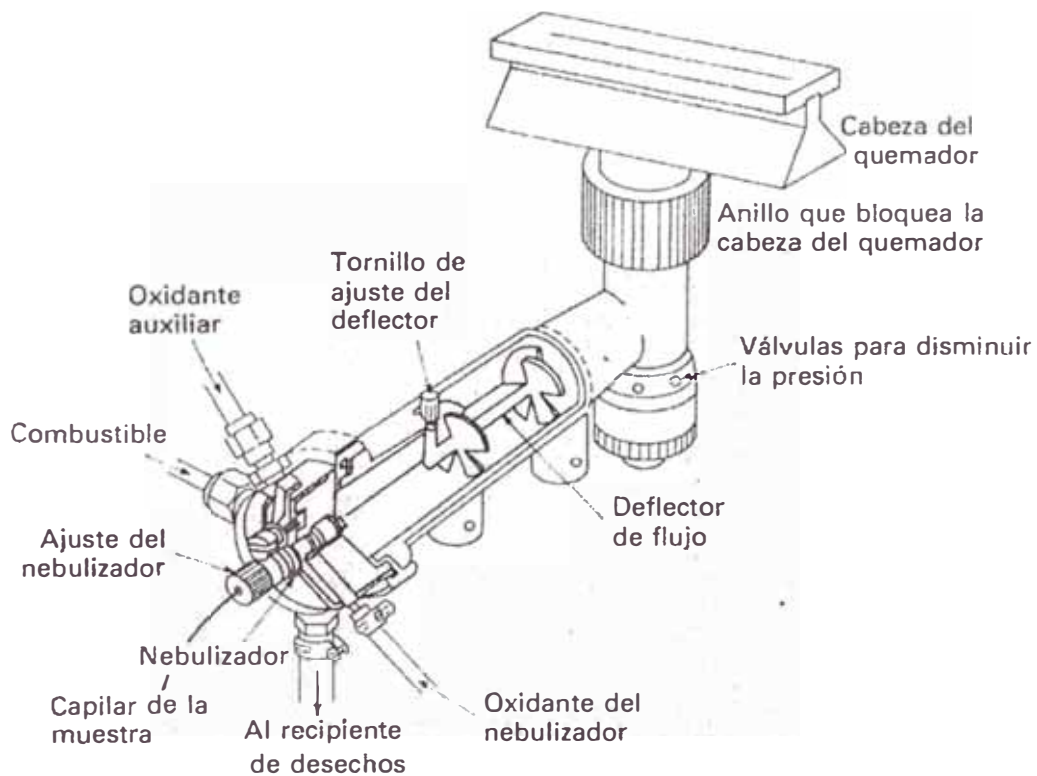


Fig. 1.3 Atomizador de Flujo Laminar

donde la combustión ocurre en varias etapas (Fig. 1.4) hasta que los elementos llegan a átomos libres al estado fundamental.

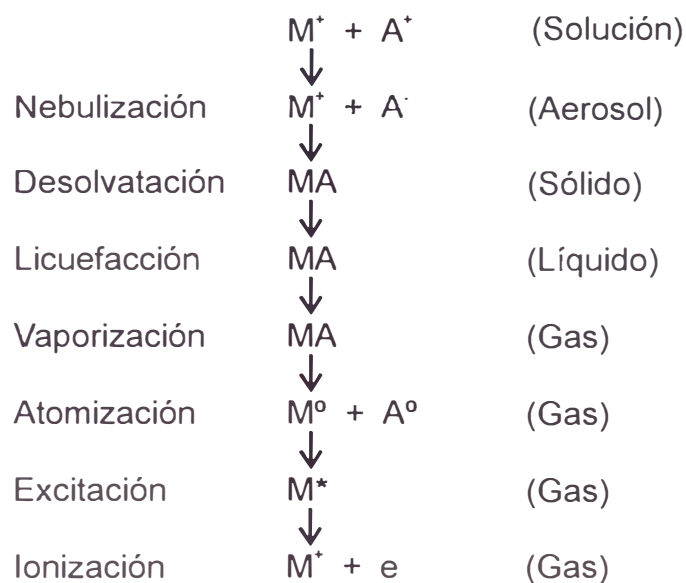


Fig. 1.4 Procesos fisicoquímicos en la flama

La atomización por flama son sistemas estables de combustión y las temperaturas alcanzadas dependen de las mezclas de gases(2) y proporciones utilizadas (Tabla 1.1), las cuales proporcionan un rango de 2000 a 3000 °C. Algunos elementos como el Pb se trabaja a bajas temperaturas para evitar su volatilización, en cambio otros como el Cr, Al requieren de altas temperaturas

Tabla 1.1 Tipos de Flama

Combustible	Oxidante	Temperatura °C	Velocidad de Combustión (cm/s)
Gas Natural	Aire	1700-1900	36-43
Gas Natural	Oxígeno	2700-2800	370-390
Hidrógeno	Aire	2000-2100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700	900-1400
Acetileno	Aire	2100-2400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3050-3150	1100-2480
Acetileno	Oxido Nitroso	2600-2800	285

El vapor atómico producido también contiene además del elemento a analizar otras especies altamente reactivas que pueden afectar con una

absorción extra o deprimir la absorción del elemento analizado, sin embargo estos problemas son bastante controlables en la practica lo que hace ser a este sistema de atomización, el mas utilizado y el que mas elementos de la tabla periódica abarca.

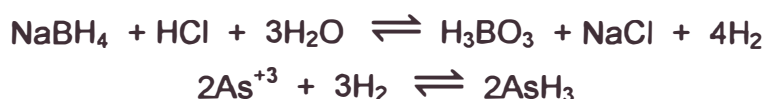
El Mercurio es uno de los elementos que se ha analizado mucho con este sistema de atomización hasta los años setenta.



Fig.1.5 Espectrofotometro de Absorción Atómica con Flama de Oxido Nitroso – Acetileno

b.- ATOMIZACION POR EL KIT DE HIDRUROS

Se utiliza para algunos elementos que son difíciles de reducir al estado fundamental en una flama común como es el caso del As, Sb, Bi, Se, Te, Sn, Ge, etc. Primero los elementos antes dichos son convertidos en compuestos de hidruros respectivamente en un frasco de reacción donde ingresan el ácido clorhídrico y el borohidruro de sodio, por medio de las siguientes reacciones



Luego los hidruros formados que son compuestos volátiles de alta presión de vapor a temperatura ambiente, son arrastrados del frasco de reacción por un gas inerte (Argón, N₂ o aire) y transportados hacia una celda de cuarzo abierta que se encuentra sobre el atomizador de flujo laminar; aquí al calentarse la celda, por calor los hidruros son atomizados permaneciendo el tiempo suficiente para absorber la radiación que atraviesa la celda.

I.2.2 ATOMIZACION ELECTROTÉRMICA

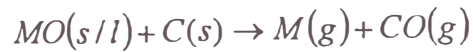
A este tipo de atomización pertenece el horno de grafito. Consiste generalmente en un horno cilíndrico o una celda la cual se calienta a altas temperaturas por medio de resistencias hasta temperaturas de 2000 °C para la mayoría de los elementos y hasta los 3000 °C para los elementos refractarios. Los límites de detección por este método alcanzan los rangos de ppb.

La atomización tiene lugar en un tubo cilíndrico abierto por ambos extremos y que tiene un orificio central para la introducción de la muestra mediante una micropipeta. El tubo es de 5 cm de largo y tiene un diámetro interno de 1 cm., es de grafito é intercambiable, se ajusta perfectamente a un par de contactos eléctricos de grafito cilíndricos que se ubican en los extremos del tubo. Estos contactos están dentro de una caja metálica refrigerada con agua. La muestra se evapora y calcina sobre la plataforma del horno de grafito.

El mecanismo por el cual el vapor atómico se produce depende de:

La temperatura de atomización del elemento, el material de la celda, la atmósfera presente en la celda, el grado de incremento de la temperatura y la temperatura de operación.

El material del horno mas empleado es el grafito pero se han construido también de Tántalio, Sodio, Calcio, Hierro, Cobre, Mercurio, Cesio, Wolframio, Renio. La reacción del elemento M a analizar con el grafito del horno es el siguiente:



I.2.3- GENERACIÓN DE ÁTOMOS LIBRES POR PROCESOS REDOX

Consiste en someter a la muestra a un proceso de oxido – reducción para lograr que el elemento a analizar llegue al estado metálico atómico (vapor atómico) y pueda absorber un haz de luz que lo atraviesa; lográndose el objetivo sin la necesidad del calor de una flama o calentamiento electrotérmico. Este sistema corresponde al mas utilizado en el análisis de Mercurio.

CAPITULO II

ATOMIZACION DEL MERCURIO

CAPITULO II

ATOMIZACION DEL MERCURIO

Para poder comprender las ventajas, desventajas y alcances de los dos sistemas de atomización del Mercurio, estudiaremos primero sus propiedades fisicoquímicas, características químicas y la geoquímica del Mercurio.

II.1 GEOQUÍMICA DEL MERCURIO (3)

A pesar de que el mercurio está situado en el mismo grupo del sistema periódico que el cinc y el cadmio, difiere mucho de estos metales en su carácter geoquímico. Se dispone de pocos datos sobre la abundancia de mercurio en los meteoritos. Se han citado 0,2 g/TM de Hg en la troilita del meteorito del Cañón del Diablo, y han calculado que el contenido medio en mercurio de los condritos es inferior a 0,01 g/TM. Por tanto, parece probable que el mercurio, lo mismo que el cinc y el cadmio, esté concentrado en la fase sulfurada y sea un elemento calcófilo desde el punto de vista geoquímico. Debido a la volatilidad relativamente grande el mercurio se encuentra en la atmósfera, por lo que muestra una tendencia atmófila bien definida.

El mercurio falta por completo en la atmósfera solar. Goldschmidt considera que su abundancia en las rocas ígneas es de 0,5 g/TM la cifra dada por Saukov es de 0,077 g/TM.

El cinc y el cadmio solo se encuentran en indicios en los primeros sulfuros magmáticos que se separan, la ausencia del mercurio es todavía más pronunciada y el contenido en mercurio de tales sulfuros es prácticamente nulo. Es un hecho que el mercurio falta casi por completo en los primeros cristalizados de los magmas y su abundancia en las rocas ígneas pertenecientes al estadio principal de la cristalización es bastante pequeña. En la tabla 2.1 se indica el contenido en mercurio de varias rocas

ígneas. Estas cifras demuestran que el contenido en mercurios de dichas rocas es bastante uniforme.

Tabla 2.1 Contenido medio en Mercurio de las rocas ígneas

ROCA	Hg (g/TM)
Gabro (stock y Cucuel, 1934)	0,079
Gabro (Preuss 1941)	0,1
Efusivas básicas	0,09
Granito (Preuss y Cucuel, 1934)	0,058
Granito (Preuss 1941)	0,01
Intrusivas ácidas (Saukov 1946)	0,064

Los sulfuros hidrotermales formados a temperaturas bajas suelen contener pequeñas cantidades de mercurio. Según Saukov (1946) el mercurio en forma de ion Hg^{2+} puede sustituir al Ca^{2+} aunque esta diadocia es muy limitada. Otra diadocia posible es la de Hg^{2+} Ba^{2+} que explica la presencia del mercurio en algunas baritas, en concentraciones hasta del 0,5% de Hg.

Las sulfosales de arsénico y antimonio pueden contener, a veces cantidades considerables de mercurio p.ej. hasta el 17% en la tetraedrita, en cuyo caso se recupera como subproducto durante el tratamiento metalúrgico de las menas. La livingstonita $\text{HgS} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$, está asociada en ocasiones con otras sulfosales. El cinabrio HgS es el sulfuro principal de la mayoría de los yacimientos de mercurio, en muchos de ellos se encuentran pequeñas cantidades de mercurio nativo Hg. Los demás minerales de mercurio son raros.

También se obtiene el mercurio a partir de algunos filones de oro que lo contienen en forma de telururo (coloradoita HgTe) y en parte como amalgama de oro. Así también existen en la naturaleza las amalgamas de plata y de paladio, así como varios minerales de mercurio y oxocloruros. El distrito de Almadén, en España es un lugar típico de presentación del mercurio en el que los minerales de éste se han depositado en una arenisca porosa a partir de soluciones termales.

II.1.1 CICLO GEOQUIMICO DEL MERCURIO.

El ciclo cuantitativo del mercurio se conoce todavía de una forma muy incompleta. La volatilidad del Mercurio facilita su emigración y a este respecto el mercurio difiere de los otros metales. El Mercurio puede emigrar en estado nativo o en forma de cloruro mercúrico soluble, $HgCl$. En presencia de agentes oxidantes el cinabrio se oxida a sulfato. En la tabla 2.2 se indica el contenido en Mercurio de algunas rocas sedimentarias.

Los sedimentos de hidrolizados constituyen el medio adecuado para la concentración del mercurio. Es evidente que el contenido en mercurio de las arcillas pizarrosas es claramente superior al de las rocas ígneas. Goldschmidt ha explicado la concentración del mercurio en los sedimentos de hidrolizados, suponiendo que este metal lo mismo que el boro, el azufre y el cloro ha penetrado en gran cantidad en el mar gracias a las emanaciones volcánicas, por tanto, sólo procede de la meteorización de las rocas ígneas una pequeña proporción del metal. El contenido en mercurio del agua del mar se mantiene muy reducido debido a su adsorción por los sedimentos hidrolizados y oxidados.

La presión de vapor relativamente elevada del mercurio hace que se encuentre en el aire en pequeñas cantidades producidas por su evaporación en la superficie terrestre.

Tabla 2.2 Contenido en Mercurio de las rocas sedimentarias

ROCA	Hg (g/TM)
Areniscas, promedio Preuss, 1941	0,1
Arenisca Stok y Cucuel, 1934	0,033
Arcillas pizarrosas, promedio Stock y Cucuel, 1934	0,51
Arcilla pizarrosa promedio Preuss 1941	0,3
Arcillas pizarrosa de Chile promedio Lausen, 1936	40
Caliza Stock y Cucuel 1934	0,033

El vapor de mercurio de la atmósfera vuelve a la tierra con el agua de lluvia. Stock y Cucuel han encontrado un contenido medio de 0,002 g/TM de Hg en el agua de lluvia. El contenido en el agua de manantial es de 0,0001-0,0005 g/TM y en el agua de mar de 0,0003 g/TM.

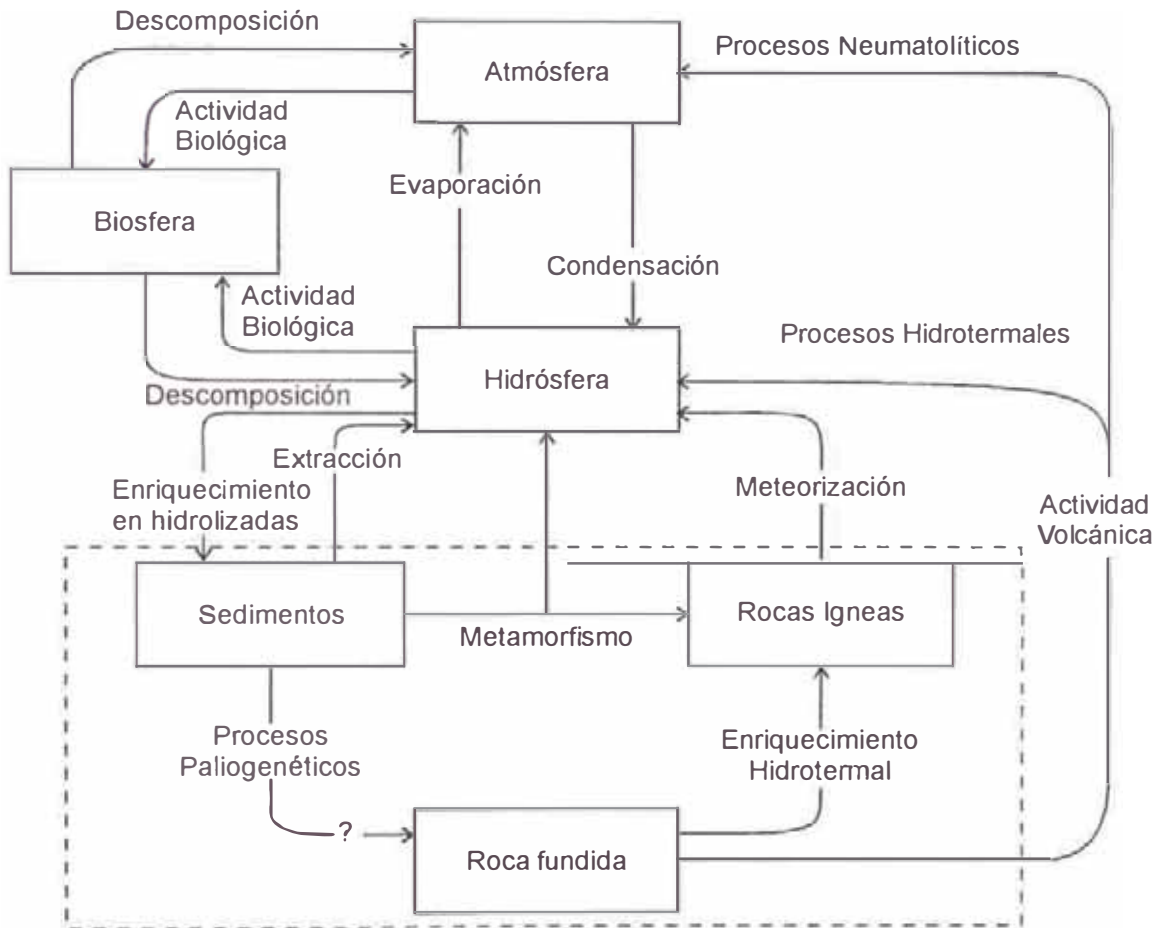


Fig. 2.1 Ciclo geoquímico del Mercurio

II.1.2 FUENTES NATURALES Y ANTROPOGÉNICAS

a.- FUENTES NATURALES

El Mercurio no es un elemento esencial para la vida; sin embargo, ha estado presente siempre en la naturaleza en concentraciones a las que los seres vivos están adaptados. Sus fuentes naturales son el vulcanismo, la desgasificación de la corteza terrestre, la erosión y la disolución de los

minerales de las rocas debido a la penetración del agua a través de éstas por tiempo muy prolongado.

b.- FUENTES ANTROPOGÉNICAS

Las principales fuentes antropogénicas del mercurio son la minería, el uso industrial y agrícola. La primera contribuye con el 50% y el resto proviene de actividades industriales (catálisis, procesado en las plantas de cloro-sosa, manufactura de equipo eléctrico, pinturas y fabricación de plaguicidas), agrícolas (aplicación de fungicidas) y otras fuentes menores (uso en laboratorios químicos, en odontología, uso militar y el empleo de combustibles fósiles). Los compuestos de mercurio que se fabrican para fines agrícolas pasan al ambiente cuando se aplican en forma de fungicidas sobre semillas, raíces, bulbos e incluso sobre la planta misma.

Tabla 2.3 Usos del Mercurio y porcentaje del metal usado anualmente

Uso	% de toneladas de mercurio por año 1960 3000 Tm	% de toneladas de mercurio por año 2001 < 2000Tm
Industria de cloro-sosa	26	30
Aparatos eléctricos	22,9	29
Pintura (fungicidas)	12,2	----
Instrumentación científica	6,5	9,4
Catalizadores	3,7	2
Preparaciones dentales (amalgamas)	3,5	0,1
Agricultura (plaguicidas y fungicidas)	3,4	----
Usos generales de laboratorio/ hospitales	2,1	8,5
Productos farmacéuticos	0,9	0,1
Procesamiento de papel y pulpa	0,7	----
Amalgamación industrial	0,2	2,9
Diversos/ minería informal	17,9	18

Aunque el mercurio se recicle repetidas veces, el ambiente es el receptor final. Ahí se mantiene permanentemente, aunque cambie sus formas químicas, ya sea por mecanismos físicos, químicos o biológicos. Por lo anterior, se han descrito para este metal un ciclo global y un ciclo local.

II.1.3 EL MERCURIO EN LA BIOSFERA

Tanto las plantas como los animales pueden concentrar el mercurio, pero se desconoce todavía su función fisiológica, si es que la tiene. Las algas marinas pueden concentrar el mercurio y se han encontrado algunas especies que contienen una proporción de mercurio más de cien veces mayor que la del agua del mar. En casos excepcionales el mercurio está concentrado en forma nativa en algunas plantas terrestres. Las grasas vegetales son bastantes ricas en mercurio. También los peces son ricos en mercurio, habiéndose encontrado un contenido máximo de 0,18 g/TM. En los vertebrados superiores se concentra el mercurio en el riñón. Los carbones fósiles no son ricos en mercurio, aunque en este caso puede haber disminuido su concentración a causa de la presión de vapor del metal. Teniendo en cuenta el efecto tóxico del mercurio se comprende la gran importancia que tiene el desvenenamiento del agua del mar por precipitación en los hidrolizados, para la existencia y el desarrollo de las formas de vida superiores en los océanos.

II.2 QUÍMICA DEL MERCURIO

El mercurio es el único elemento nativo en la naturaleza que existe al estado líquido (aunque no el único metal líquido a temperatura ambiente), posee un intenso brillo metálico, pero no se comporta en todas las demás propiedades como genuino metal, como en su resistencia eléctrica por ejemplo en que es mayor que la de cualquier otro metal de transición. Sin embargo su inercia frente a la oxidación atmosférica, su densidad relativamente elevada y su dilatación uniforme al cambiar la temperatura lo hacen apropiado para ciertas aplicaciones particulares, como barómetros y termómetros.

II.2.1 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

Posee una presión de vapor muy alta de 0,246 Pa (0,0018mm Hg) a 25 °C constante de Henry de 0,32 a 25 °C , lo cual explica su alta volatilidad. Su potencial de primera ionización es de 241Kcal/mol es relativamente alto

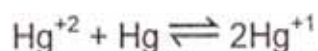
(10), lo cual justifica su presencia en la atmósfera principalmente en su forma reducida (Hg^0). Sus isótopos son: Hg^{200} , Hg^{201} , Hg^{202} , Hg^{203} , Hg^{204} , Hg^{194} , Hg^{195} , Hg^{197} .

II.2.2 COMPUESTOS Y ESTADOS DE OXIDACIÓN

El mercurio se puede encontrar en diversas formas físicas y químicas. Existe en estado elemental (Hg^0) y, además, en los estados iónicos Hg^{1+} y Hg^{2+} , en los cuales ha perdido 1 y 2 electrones respectivamente. Como ejemplo de compuestos inorgánicos del mercurio están el HgCl y el HgCl_2 , derivados del Hg^{1+} y Hg^{2+} y como ejemplos de compuestos orgánicos, tenemos el CH_3Hg^+ y el CH_3HgCH_3 , que provienen del Hg^{2+} .

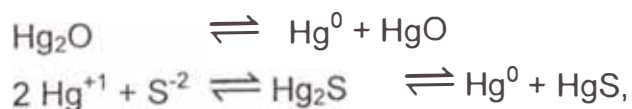
II.2.2.1 COMBINACIONES DE MERCURIO (I)

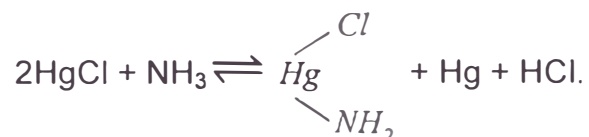
A diferencia de todos los otros elementos del grupo 2B, el mercurio forma también sales en las que es (I). Las combinaciones del mercurio (I), se designaron, antes, como combinaciones mercuriosas, y las del (II), como mercúricas; entre mercurio (I) y (II) se ajusta con facilidad el equilibrio:



Este equilibrio en disolución acuosa a la temperatura ordinaria se halla ampliamente desplazado hacia la derecha; por tanto, las sales solubles de mercurio (II) son reducidas, en gran parte, por mercurio metálico a sales de mercurio (I). Puesto que éstas por el oxígeno del aire, de otra parte, son oxidadas fácilmente a sales de mercurio (II), se añade a las disoluciones de sales de mercurio (I), mercurio metálico cuando se las quiere conservar.

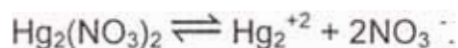
Las combinaciones insolubles de mercurio (I) son, la mayoría, inestables, y especialmente a elevada temperatura se descomponen en combinaciones de mercurio (II) y metal por ejemplo:





En mercurio finamente dividido, como todo metal en este grado de división, parece negro, y por eso se forman en todas estas reacciones precipitados negros. La mayoría de las combinaciones de mercurio (I) son blancas; el nitrato es fácilmente soluble, y se distingue por su pequeña solubilidad el cloruro HgCl; éste recuerda en su insolubilidad al AgCl y TlCl.

Las combinaciones de mercurio (I) son generalmente bimoleculares; también en su disociación en agua forman iones, que constan de 2 átomos de mercurio; por ejemplo:

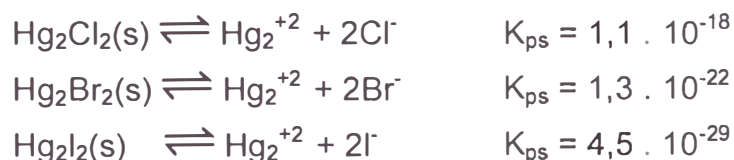


Los compuestos mercuriosos son poco frecuentes porque contienen dos átomos de mercurio enlazados entre sí. En las disoluciones acuosas hay un catión doble, Hg_2^{+2} , con un enlace covalente que une ambos átomos. El testimonio experimental de este hecho es la ausencia de paramagnetismo en los compuestos mercuriosos. De existir el catión Hg^+ , tendría un electrón sin pareja en el orbital 6s (sería paramagnético), mientras que el Hg_2^{+2} , debe tener dos electrones emparejados formando el enlace covalente y no ser paramagnético. Hay dos maneras posibles de escribir la ecuación de equilibrio, según se admita la existencia del catión Hg_2^{+2} o la del Hg^+ ;



Determinando el mercurio disuelto en los estados mercuriosos y mercúrico (para diversas disoluciones en equilibrio), se observa que la relación entre las concentraciones de ambos es constante, pero no así la relación entre el cuadrado de la concentración de mercurio mercurioso y la concentración de mercurio mercúrico. Dicho de otro modo: k resulta ser una verdadera constante experimental ($1,7 \cdot 10^2$), mientras que k' no lo es; parece, pues, que debe existir poquísimos o nada de Hg^{+1} en disolución.

Excepto por su carácter doble, el catión mercurioso se asemeja mucho al Ag^+ . Como este, reacciona con el anión cloruro precipitando cloruro mercurioso blanco, HgCl_2 , llamado calomelanos. Cuando esta sustancia se expone a la luz oscurece por desproporcionarse parcialmente, dando mercurio metálico y cloruro mercurioso, HgCl_2 . La solubilidad de sus halogenuros decrece desde el F^- al yoduro, tal como sucede con los de plata; el fluoruro mercurioso, Hg_2F_2 , es muy soluble en agua, pero la solución se descompone inmediatamente para formar óxido mercurioso, Hg_2O , compuesto negro e insoluble y un fluoruro de fórmula HgF . Los productos de solubilidad de los de más halogenuros mercuriosos son:



A diferencia del catión Ag^+ , el mercurioso no forma complejos amoniacales. Cuando se añade amoníaco al cloruro mercurioso, el sólido se torna negro por formarse mercurio metálico finamente dividido:



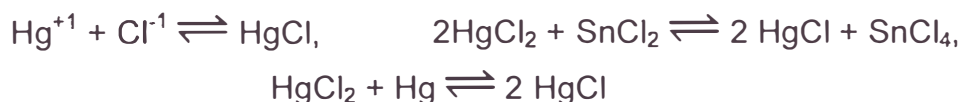
El compuesto HgNH_2Cl (cloruro mercúrico amoniacal básico) es blanco, pero su color se oscurece por el negro intenso del mercurio metálico. Esta diferencia de comportamiento frente al amoníaco es la base de un sencillo ensayo para distinguir los cloruros de plata y mercurioso.

a.- NITRATO DE MERCURIO (I)

El nitrato mercurioso HgNO_3 se forma en la acción del mercurio sobre el nitrato de mercurio (II). En poco agua se disuelve la sal fácilmente por dilución; sin embargo, se enturbia porque se separan sales básicas, las cuales pueden nuevamente ser disueltas por adición de algunas gotas de HNO_3 concentrado. Cuando se añade amoníaco a la disolución acuosa se forma un precipitado negro que consta de una amidocombinación de mercurio (I), muy descomponible y que se transforma pronto en una mezcla de mercurio y amidocombinación de mercurio (II).

b.- CLORURO DE MERCURIO (I)

El cloruro mercurioso, calomelanos HgCl , es un polvo blanco, insoluble en agua, que se obtiene cuando se mezcla una disolución de sal de mercurio (I) con un cloruro soluble, cuando se reduce una disolución de cloruro de mercurio (II) por adición de reductores, por ejemplo SnCl_2 , o cuando se sublima cloruro de mercurio (II) con la cantidad equivalente de mercurio:



Una red análoga al cloruro de mercurio (I) tiene el HgBr blanco con brillo de madreperla y el HgI verde, los cuales, al igual que el HgCl , son casi insolubles en el agua.

Los calomelanos son muy poco solubles en agua y, por lo tanto, no son tóxicos; se emplean en Medicina como purgante débil. Si se recubre cloruro de mercurio (I) con amoníaco, toma color negro; de esta reacción, según la cual se reconocen fácilmente los calomelanos, es de donde han tomado su temperatura elevada y en disolución amoniacal, con desproporcionamiento, originándose mercurio metálico y una amidocombinación de mercurio (II).

El cloruro de mercurio (I) sublima a 383°C; su vapor no tiene, como antes se creía, la densidad correspondiente a la fórmula Hg_2Cl_2 , sino la que corresponde a la fórmula sencilla HgCl ; sin embargo, solamente a temperaturas muy por debajo del punto de sublimación y con desecación cuidadosa consta el vapor de moléculas HgCl , pues en presencia de humedad y también en el vapor seco a temperatura por encima de 250°C, tiene lugar desproporcionamiento:



Por esto, desde cerca de 350°C, se compone el vapor de una mezcla equimolecular de Hg y HgCl . Bajo presión funde el HgCl a 525°C dando un líquido pardo rojizo; también aquí se desproporciona parcialmente.

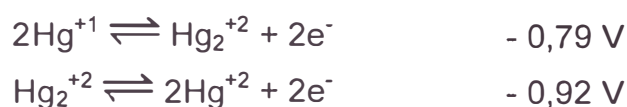
II.2.2.2 COMBINACIONES DEL MERCURIO (II)

En este estado, el mercurio se suele representar como el catión simple Hg^{+2} mercúrico, aunque lo corriente es encontrarlo formando iones complejos, sólidos insolubles o sales débiles. Así, en una disolución de cloruro mercúrico, la concentración de cationes Hg^{+2} es muy inferior a la de moléculas HgCl_2 no disociadas. Añadiendo un exceso de anión Cl^- , se forman también los aniones complejos HgCl_3^- y HgCl_4^{2-} . En las soluciones amoniacales se conocen iones complejos que contienen una, dos, tres y cuatro moléculas de amoníaco. La constante de disociación del catión $\text{Hg}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ es $5,2 \cdot 10^{-20}$, y el anión complejo $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ es aún más estable ($K = 4 \cdot 10^{-43}$).

Aunque el sulfuro mercúrico natural es de color rojo (cinabrio), cuando se hace pasar ácido sulfhídrico a través de una solución mercúrica se obtiene un precipitado negro de sulfuro mercúrico, HgS . Es posible que la diferencia de coloración se deba a la estructura cristalina. El producto de solubilidad del sulfuro mercúrico negro es muy bajo ($1,6 \cdot 10^{-54}$), aunque no tanto como el del sulfuro de platino, PtS ($K_{ps} = 8 \cdot 10^{-73}$). Para disolver estos

sulfuros es preciso acudir a métodos muy enérgicos. El sulfuro mercúrico, por ejemplo, no se disuelve ni siquiera en ácido nítrico hirviente, pero sí en agua regia, que suministra el nitrato para oxidar al sulfuro y el cloruro para formar complejo con el catión mercúrico.

Los potenciales de oxidación:



son tan próximos que, en la práctica, cualquier oxidante capaz de oxidar el mercurio metálico a catión mercurioso puede también oxidar este a catión mercúrico. Recíprocamente, todo reductor que pase el mercúrico a mercurioso puede transformar este en mercurio metálico. Cuando se añade a una disolución mercúrica una cantidad limitada de un agente reductor (del catión estañoso, Sn^{+2} , p. ej.), solo se forma el catión mercurioso, Hg_2^{+2} ; pero, si se añade en exceso, la reducción continua hasta provocar la formación del mercurio.

De las sales de mercurio (II) son fácilmente solubles el cloruro, nitrato y sulfato, y difícilmente soluble el sulfuro el yoduro, la mayor parte de las amidocombinaciones y las sales básicas; aunque también la mayor parte de las combinaciones de mercurio (II) son blancas, tienen también algunas un color muy intenso; así, el óxido, según el tamaño del grano, es desde amarillo hasta rojo; el yoduro, que existe en una forma amarilla y en otra roja; el sulfuro es, o negro (inestable) o rojo (estable), y el sulfato básico, amarillo claro. La tendencia a la formación de complejos es tan grande en este metal, que aun las sales que se comportan como normales en casi todos los otros metales, como por ejemplo el cloruro, son en disolución acuosa bastante complejas. Un tipo de complejos especialmente característico del mercurio son las amidocombinaciones; éstas son combinaciones en las que un átomo H del NH_3 es substituido por $\frac{1}{2} \text{Hg}^{+2}$ y por tanto, contienen el grupo amido NH^+ .

a.- OXIDO DE MERCURIO (II)

El óxido de mercurio HgO se origina como precipitado amarillo si se mezcla una disolución de sal de mercurio con álcalis; en tanto que los cristales pequeños se hacen más grandes, va pasando lentamente el color de amarillo a rojo. Los óxidos de mercurio (II) amarillo y rojo no son, por tanto, dos variedades distintas, sino la misma variedad con distinto tamaño de grano. Por el calor a 300°C se descompone el óxido de mercurio en mercurio y oxígeno, fundándose en esto la preparación clásica de oxígeno. Por acción del peróxido de hidrógeno se forma pasajeramente el peróxido inestable HgO₂, que se disocia fácilmente en Hg y O₂.

b.- FLUORURO DE MERCURIO (II)

Por disolución de HgO en disolución acuosa de fluorhídrico se obtiene HgF₂ · 2H₂O, una de las pocas sales de mercurio (II) que cristalizan con agua e cristalización. En disolución acuosa es mucho menos compleja que el cloruro y disgregado con más amplitud hidrolíticamente.

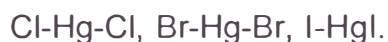
c.- CLORURO DE MERCURIO (II)

El cloruro de mercurio, cloruro mercúrico, sublimado HgCl₂, cristaliza en pequeños prismas blancos, brillantes, muy estables al aire. Se obtiene la sal casi siempre calentando una mezcla de sulfato de mercurio y cloruro sódico, con lo cual el cloruro de mercurio (II) sublima:



De aquí procede el nombre de la sal; recientemente se ha obtenido por acción directa del cloro sobre el mercurio; su disolución acuosa conduce poco la corriente eléctrica, y como se ha podido determinar mediante medida de la fuerza electromotriz, es también despreciablemente pequeña la concentración de iones mercurio de la disolución. La sal es, por tanto, en gran parte, compleja en la disolución acuosa. En estado gaseoso, la

molécula de HgCl_2 y la de los otros halogenuros de mercurio (II) es longitudinal, estando situados los puntos medios de los átomos en una recta:



El sublimado es, como todas las otras combinaciones solubles del mercurio (II), muy tóxico (dosis mortal 0,2 gr.); actúa produciendo la muerte de hongos y bacterias, y por esto se utiliza en disolución al 1% como desinfectante en Medicina y para la conservación de la madera. Tomando el nombre de su descubridor, KYAN, se denomina a la conservación de la madera por inmersión en líquidos que actúan como mortíferos sobre los hongos, kyanización. Puesto que las disoluciones de sublimado, a consecuencia de la disgregación hidrolítica de la sal, tienen reacción ácida y actúan por esto corrosivamente, se emplea en Medicina, con frecuencia, en lugar del cloruro de mercurio II puro, la sal de cloro-mercurio (II) - ato de sodio $\text{Na}_2(\text{HgCl}_4)$; ésta se presenta comprimida en pastillas, teñidas, para evitar confusiones, con un colorante rojo, que se expenden en el comercio como pastillas de sublimado.

d.- YODURO DE MERCURIO (II)

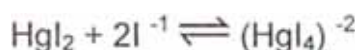
El yoduro de mercurio HgI_2 se forma si se añade yoduro potásico a la disolución de una sal de mercurio (II). La sal existe en una variedad amarilla y otra roja, siendo ésta la estable a la temperatura ordinaria; a pesar de esto, en la precipitación de la disolución acuosa se forma primeramente la amarilla, que poco a poco se transforma en la roja.

Por encima de 126°C es estable la variedad amarilla; por el calentamiento de HgI_2 a esta temperatura tiene lugar un cambio de color de rojo a amarillo, y por enfriamiento, de amarillo a rojo. De manera análoga se comportan algunas sales complejas que se derivan del yoduro de mercurio.

$\text{Ag}_2(\text{Hgl}_4)$ punto de transformación 35°C cambio de color amarillo claro en anaranjado. $\text{Cu}_2(\text{Hgl}_4)$ punto de transformación 71°C cambio de color rojo en negro.

Tales combinaciones se pueden utilizar como termómetros ópticos.

En exceso de precipitantes se disuelve el yoduro con formación de complejo:



Esta disolución es tan fuertemente compleja, que no se produce precipitado de óxido de mercurio por la adición de álcalis. Si se añade amoníaco se origina un precipitado de una amidocombinación de mercurio $\text{Hg}(\text{Hgl}_3\text{NH}_2)$. A consecuencia de la insolubilidad de esta combinación, es adecuada para el reconocimiento de pequeñas cantidades de amoníaco. La disolución utilizada como reactivo del amoníaco es una disolución de $\text{K}_2(\text{Hgl}_4)$ en KOH y se llama reactivo de NESSLER.

e.- SULFATO DE MERCURIO (II)

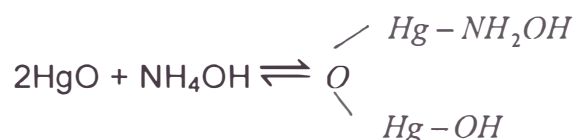
El sulfato de mercurio, sulfato mercúrico HgSO_4 , se forma por tratamiento y evaporación de mercurio con ácido sulfúrico concentrado. En la disolución de la sal en mucho agua se forma un precipitado amarillo de sulfato básico, al que corresponde posiblemente la composición $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$.

f.- NITRATO DE MERCURIO (II)

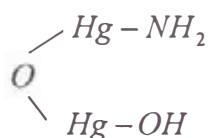
El nitrato de mercurio, nitrato mercúrico $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, se obtiene por ebullición de mercurio en un exceso de ácido nítrico de concentración media. Esta sal es deliquescente y se disuelve en poco agua; si se añade más agua se forma un precipitado blanco de sal básica.

g.- AMIDOCOMBINACIONES DE MERCURIO (II)

Cuando se agita óxido de mercurio amarillo con amoníaco se origina la base de MILLON, que es un polvo amarillo claro, casi insoluble en agua:

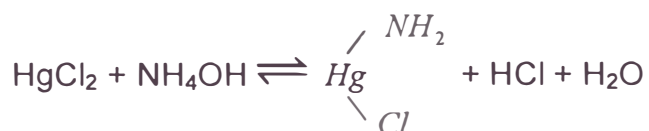


Si se calienta la base libre a 100° se forma el anhídrido pardo

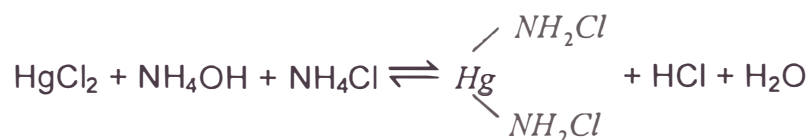


que a 125°C desprende más agua y se transforma en NHg_2OH pardo oscuro, explosivo.

Otra clase de amidocombinaciones de mercurio (II) se originan al mezclar las sales de mercurio no oxigenadas, por ejemplo, de cloruro de mercurio II, con amoníaco; en esta reacción se forma, o el precipitado blanco infusible:



o en presencia de cloruro amónico, el precipitado blanco fusible:



Ambos precipitados exteriormente no se diferencian entre sí; ambos se disuelven en ácidos diluidos y sólo se diferencian por su conducta al calor, puesto que, como su nombre indica, solamente el uno funde. Ya por debajo del rojo incipiente se descomponen ambos precipitados.

h.- CIANURO DE MERCURIO (II)

El cianuro de mercurio $\text{Hg}(\text{CN})_2$ es una sal que cristaliza en agujas incoloras, que se disuelven fácilmente en agua y alcohol, mientras que los otros cianuros de metales pesados son insolubles. El cianuro de mercurio es un complejo extraordinariamente robusto y, por tanto, todas las reacciones normales de Hg^{+2} no se verifican en la disolución acuosa de esta sal. Si se añade al precipitado de otros cianuros de metales pesados una disolución de sal de mercurio, se disuelve:



i.- SULFURO DE MERCURIO (II)

El sulfuro de mercurio HgS se origina al paso de sulfuro de hidrógeno por disoluciones de sal de mercurio (II), en forma de precipitado negro. La forma negra, inestable, se transforma, lentamente al aire y rápidamente por el calor, en disolución acuosa, cuando se le añade a esta disolución sulfuro de sodio, en la variedad roja, cinabrio, estable a todas temperaturas. El HgS es algo soluble en Na_2S . El cinabrio se utiliza mucho en pintura y se prepara artificialmente calentando el HgS negro en disolución de Na_2S .

La variedad roja, estable, es naturalmente menos soluble que la inestable, negra. En disolución de Na_2S pasa, por tanto, constantemente HgS negro a la disolución, mientras que el rojo precipita; por esto se verifica más rápidamente la transformación en la variedad estable en presencia de disolución de Na_2S . Para transformar una variedad lábil en la estable, se utiliza frecuentemente este artificio de añadir un poco de disolvente; si aun así la transformación se verifica lentamente, se puede acelerar añadiéndole un poco de la variedad estable.

j.- FULMINATO DE MERCURIO

El fulminato de mercurio $\text{Hg}(\text{CON})_2$, se separa en cristales blancos cuando se vierte disolución caliente y ácida, de nitrato de mercurio (II), en alcohol. La sal es, a temperatura ordinaria y en estado vano, insensible

contra frotamiento y choque; pero si se halla en un empaquetamiento apretado, estalla al golpe y por calentamiento rápido a 200 °C, con violencia; por esto es especialmente apropiado como incentivo para transportar la inflamación al explosivo. Para la preparación de cápsulas explosivas se mezcla el fulminato de mercurio con clorato de potasio y cola, con adición de polvo de vidrio y sulfuro de antimonio. Esta masa es comprimida a presión en las cápsulas, las cuales, según la intensidad de la iniciación, contienen de 0,2 a 2,0 de fulminato de mercurio.

II.3 CARACTERISTICAS DE LA ATOMIZACION DEL MERCURIO EN FLAMA

El mercurio puede ser atomizado por Espectrofotometría de Absorción Atómica en Flama; como fuente de luz se utilizan los cátodos huecos o las lámparas de electrodos de descarga (EDL). La flama en la que el Mercurio es llevado al estado fundamentalmente es oxidante de aire - acetileno, y los rangos de lectura en que la curva de calibración es lineal puede llegar a 500 ppm a una λ de 2537 Å.

El Hg (I) presenta una mayor absorbancia que el Hg (II) explicada (1) por su característica de dismutación a mercurio elemental el cual tiene una significativa presión de vapor a temperatura ambiente.



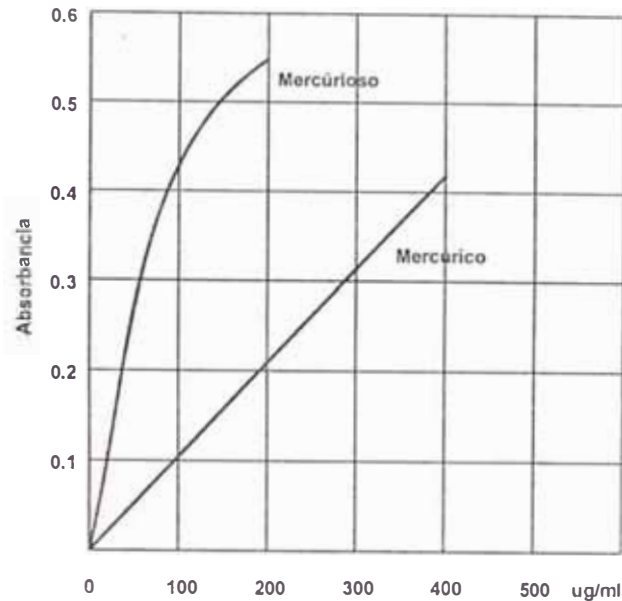


Fig. 2.2 Curvas de calibración de Hg (I) y Hg (II) a igual concentración

La Fig. 2.2 muestra las curvas de calibración características para ambas especies utilizando la misma concentración de mercurio. Esto muestra que una solución que contenga Hg (II) puede ser determinada en una escala de 10 a 400 $\mu\text{g/ml}$ y la sensibilidad para 1% de absorción es cerca de 4 $\mu\text{g/ml}$ siendo su límite de detección de 0,2 a 0,5 $\mu\text{g/ml}$. Para el caso del Hg (I) se observa que puede ser determinado en un rango de 4 a 200 $\mu\text{g/ml}$, con una sensibilidad a 1% de absorción de 1 $\mu\text{g/ml}$ y siendo el límite práctico de detección de 0,1 a 0,3 $\mu\text{g/ml}$ en soluciones acuosas; pero además el Hg (I) presenta una curva muy pronunciada a partir de 100 $\mu\text{g/ml}$ lo que hace el análisis menos confiable mayor a este valor.(1)

En la práctica se tienen dos problemas, el primero es que las soluciones de diferentes tipos de muestras tienen concentraciones de mercurio generalmente mucho más bajas que los de los límites de detección, y el otro es que ambas especies del mercurio pueden estar presentes en la solución lo que limita el rango de trabajo y la exactitud del método analítico. Se ha recomendado el tratamiento con sales de ácido ascórbico o cloruro estañoso para obtener mejores resultados, por la reacción de ambas especies de Mercurio para formar Mercurio metálico elemental, pero debido a su rápida producción y alta presión de vapor el mercurio puede escapar de

la flama antes de absorber la radiación y este procedimiento se aconseja solamente para concentraciones muy diluidas.

Como la temperatura de atomización debe ser baja, a 500 °C se presenta la interferencia de CN^- , I^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 1000 ppm de As, 100 a 200 ppm de Se, Te, Cr, Mn. También pueden interferir altas concentraciones de Au y Ag ya que pueden formar amalgamas con el Mercurio.

II.4 PRINCIPIO DE LA ATOMIZACIÓN DEL MERCURIO UTILIZANDO PROCESO REDOX

Como se vio en el capítulo anterior, el proceso no involucra la flama y se realiza a temperatura ambiente. La muestra conteniendo las especies iónicas Hg (I) y Hg (II) es una solución y la reacción principal con la que se obtienen los átomos libres de Mercurio, en medio ácido es:



En principio una solución conteniendo mercurio en bajos niveles es tratada con cloruro estañoso el cual lo reduce al estado fundamental, el Hg^0 así formado es arrastrado como vapor atómico (con un gas portador inerte) hacia una celda de absorción cerrada con ventanas de cuarzo. Los átomos de Hg^0 en la celda son capaces de absorber la radiación emitida por la lámpara de Mercurio respectiva que atraviesa la celda.

Normalmente la celda de absorción se coloca y ajusta sobre el atomizador de flujo laminar (apagado) como modo de soporte, ya que esta posición encaja fácilmente al paso de la radiación que viene del cátodo y que la atraviesa en su camino hacia el detector. (ver fig 2.3).

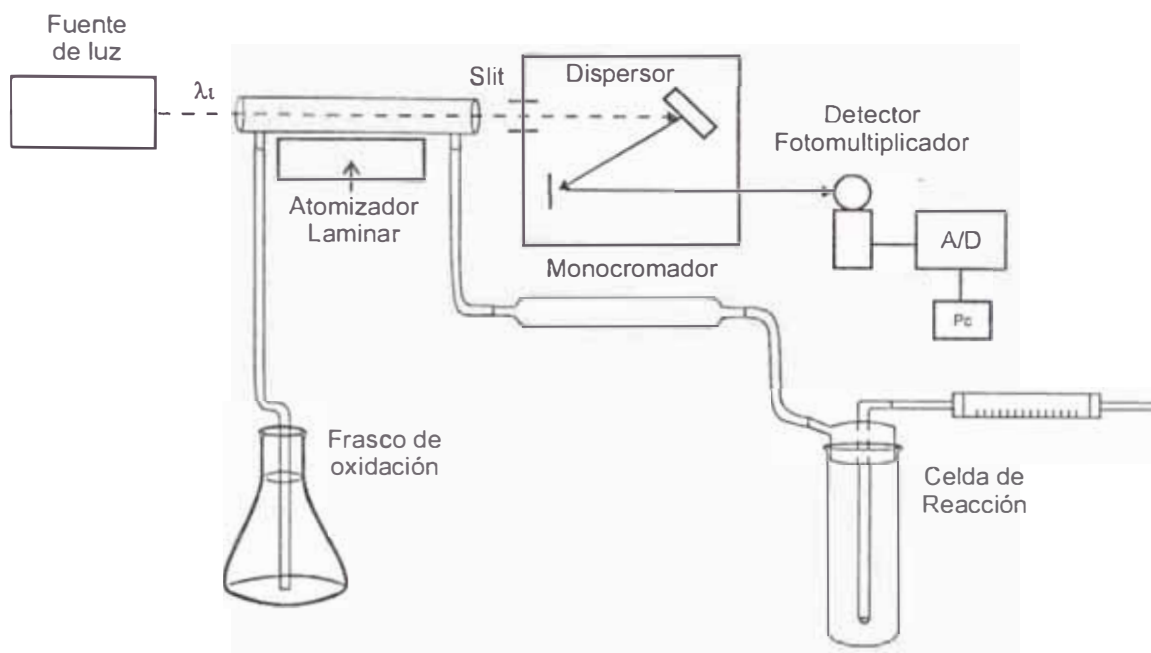


Fig. 2.3 Sistema de atomización de Vapor Frío

En forma practica se tiene que mientras el Hg^0 atraviesa toda la celda se puede observar gráficamente un máximo de absorción en determinado tiempo, con el cual debe ser calibrado el sistema para los procedimientos cuantitativos.

En el mercado de instrumentación analítica este sistema se conoce con el nombre de Kit de Mercurio y método de Vapor Frío. El sistema de movimiento de gases puede ser abierto (con una entrada y salida) o puede ser cerrado y en tal caso requiere de una bomba para el reciclado de gases.

II.5 INTERFERENCIAS ANALÍTICAS EN EL METODO DE VAPOR FRIO

Las interferencias predominantes en este sistema son a nivel de absorción molecular. Los compuestos orgánicos volátiles pueden absorber en la línea del Mercurio si no se oxidan completamente (como la acetona por ejemplo) y pueden producir una depresión en la señal del Mercurio. Esto puede verificarse por una aireación preliminar de la muestra sin reactivos.

El cloro libre (Cl_2) absorbe también a 253.7nm y causa una interferencia positiva. A las muestras que contienen estas concentraciones de cloruros se les debe dar especial atención para asegurar la adición de exceso de Hidroxilamina que reduzca el cloro libre.

Otro tipo de problema es el de los gases portadores que se tratará en el próximo capítulo.

CAPITULO III

CARACTERÍSTICAS DE DISEÑO DEL SISTEMA PARA ATOMIZACION DEL MERCURIO POR EL METODO DEL VAPOR FRIO

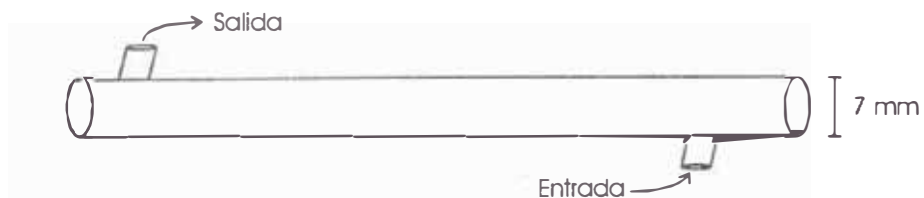
CAPITULO III
CARACTERÍSTICAS DE DISEÑO DEL SISTEMA
PARA ATOMIZACION DEL MERCURIO
POR EL METODO DEL VAPOR FRIO

III.1 ALTERNATIVAS DE TAMAÑO Y DISEÑO DE LA CELDA DE ABSORCIÓN

Los diámetros y longitud de los tubos han sido variables, sin embargo, la longitud está limitada al espacio o cupo del atomizador en cuyo lugar debe ir la celda. Por lo tanto, no debe exceder los 20 cm, entrar libremente y tener espacio para su manipulación durante la alineación.

Las alternativas desarrolladas han sido:

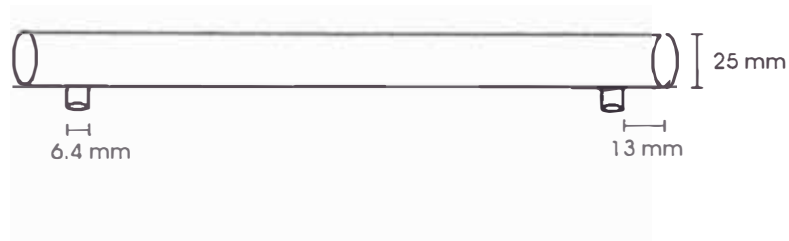
- a.- Michel P. Staintn (4) en 1971 utilizó una celda de 15 cm de largo por 7mm de diámetro.



- b.- La celda es (4) un tubo de pirex de 15 cm de longitud y de 8 mm de diámetro interno con ventanas de cuarzo soldadas. Los tubos de entrada y salida son colocados en ángulo de 45 ° junto a los extremos.

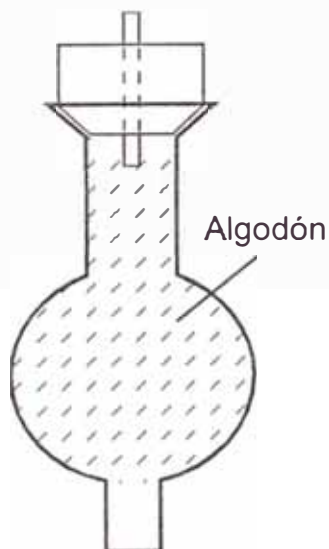


- c.- Recomienda (5) un tubo de 11,4 cm preferentemente (puede ser de 15 cm) x 2,5 cm de diámetro, de vidrio o plástico con ventanas de cuarzo cementadas.

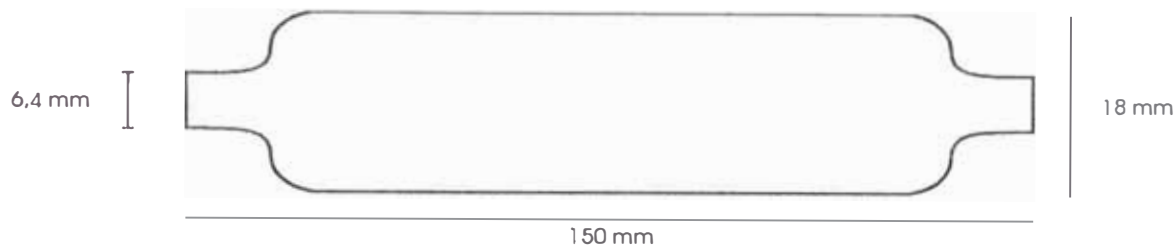


III.2 TIPOS DE DESECADORES

Se utilizó (1) un filtro de lana de algodón que a la vez servía para evitar que el vapor de agua llegue a la celda de absorción. También se utilizó una lámpara incandescente con bulbos de 60 a 100 w. Enfocado sobre la celda para calentarla y evitar que el vapor de agua se condense en las ventanas de cuarzo de la celda. Esto debe mantener la celda 10 °C por encima de la temperatura ambiente, lo cual no resulta muy efectivo porque el calentamiento no es uniforme.



Se recomienda (4) (5) un tubo de 150 mm x 18 mm conteniendo 20 grs de $Mg(ClO_4)_2$.

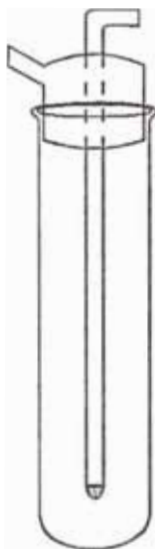


En algún momento se utilizó para los equipos Perkin Elmer un serpentín de cobre sumergido en hielo como sistema de desecación. O una trampa de agua.

La PYE UNICAM (13) también utiliza algodón pero con una membrana de vidrio sinterizada en la salida.

III.3 FRASCO DE REACCIÓN

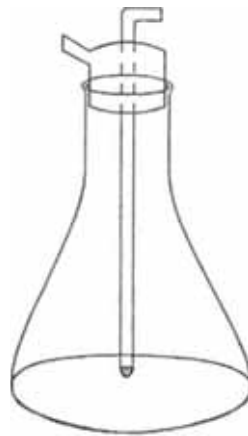
El frasco de reacción consistió en un tubo de Pirex de 18cm x 3 cm con una tapa esmerilada sujeta a dos entradas y a un tubo de burbujeo muy fino al fondo del frasco. (1)



La cantidad de muestra utilizada se restringía a unos pocos mililitros (5 a 10 ml) y por lo tanto es poco representativo.

Los tamaños del frasco de reacción cambiaron hasta tubos de 50, 100 y 200 ml de capacidad conforme se experimentaba analíticamente. Todo esto se relizó con el objeto de trabajar concentraciones mas bajas.

Se recomienda un Erlenmeyer de 250 ml de tapa esmerilada o un frasco de BOD (5) en cuya tapa este fijado un tubo de reacción con punta porosa de fibra de vidrio y otra salida.



III.4 DEFINICIÓN DE LA MEJOR ALTERNATIVA

De acuerdo a los resultados obtenidos con los diseños trabajados se prefiere una celda de 18 cm de longitud por 1,8 cm de diámetro con entrada y salida a 2 cm de los extremos. Este diámetro es el mas conveniente ya que permite espacio suficiente para que el haz de luz (de un diámetro de 6 mm) que viene del cátodo, pase por el centro de la celda que debe ser la zona mas homogénea de la masa gaseosa y se minimicen las perturbaciones por la entrada y salida de gases en los extremos. (diámetros de 6 mm)

Por su versatilidad y fácil manejo se ha escogido la lana de vidrio como desecador que colocado en capas sirve como una buena trampa de vapor de agua. El diámetro no debe ser mayor de 18 mm y el largo de unos 15 cm para que el flujo de gas no sufra grandes perturbaciones y se tenga la distancia suficiente para que el vapor de agua sea retenido al paso del gas.

El bulbo se puede secar cada cierto tiempo o cambiar la lana de vidrio de ser necesario.

Como celda de reacción se eligió un frasco esmerilado de 150 ml de capacidad con un tubo de reacción de punta de fibra de vidrio porosa para ofrecer una entrada de gas mas pareja y mayor superficie de contacto.

La conexiones deben tener todas los mismo diámetros de entrada y salida para evitar caídas de presión en el sistema. El largo de las mangueras de poliuretano transparente no debe ser menor de 60 cm en el sistema interno como en la salida, ya que se debe mantener la presión del gas y debe ser conectado a un frasco de residuos oxidantes ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$).

El diseño del sistema es de flujo de gases abierto y puede esquematizarse de la siguiente manera:

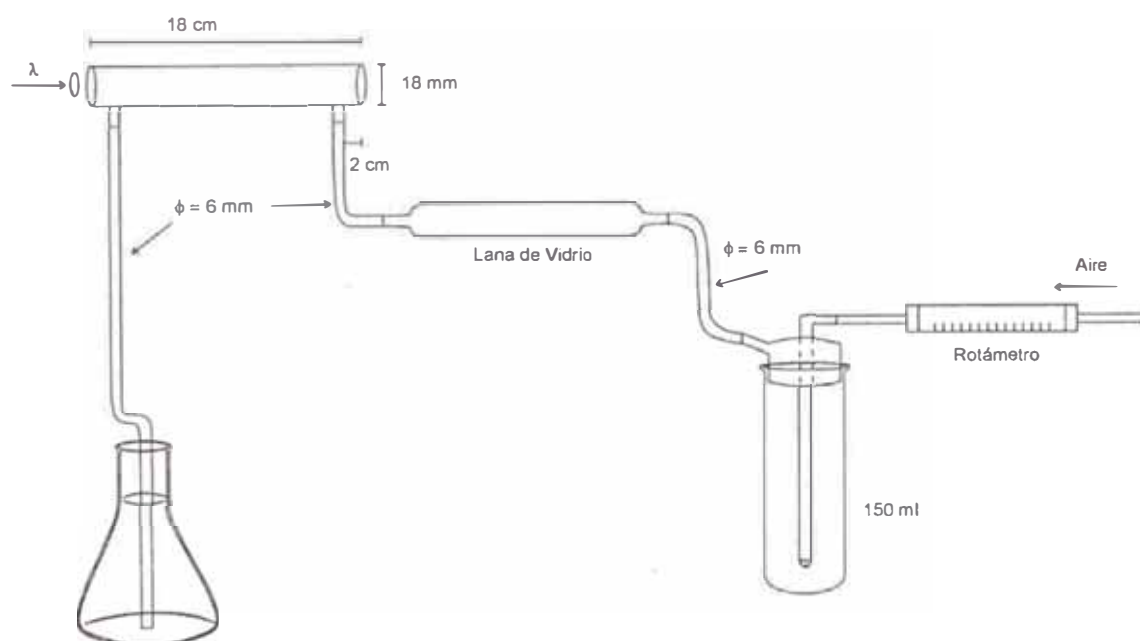


Fig.3.1 Esquema del Sistema de Atomización del Mercurio por el método de Vapor Frío

CAPITULO IV

OPTIMIZACION Y CALIBRACIÓN DEL SISTEMA DISEÑADO

CAPITULO IV

OPTIMIZACION Y CALIBRACIÓN DEL SISTEMA DISEÑADO

El sistema diseñado presenta dos variantes principales respecto a los sistemas del mercado. El primero es que las ventanas de cuarzo de la celda no son selladas y el segundo es que el tamaño y forma del frasco de reacción está diseñado para trabajar con volúmenes variables que van desde los 25 ml hasta los 100 ml, para el análisis de varios tipos de muestras.

IV.1 OPTIMIZACIÓN FÍSICA

Nos hemos centrado básicamente en 3 aspectos principales del sistema presentados a continuación:

IV.1.1 CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA.

La celda se construyó de vidrio Pirex con una longitud de 18 cm de largo y un diámetro de 1,8 cm. A los extremos externos se soldaron enroscantes de polietileno con sus respectivas roscas hueco para permitir el paso de la luz. De esta manera se pudo acoplar la ventana de cuarzo utilizando una empaquetadura dura de teflón entre el vidrio y la ventana de cuarzo para evitar fugas de gas. Esta variante en relación a todo lo fabricado anteriormente permite mejorar la limpieza de la celda y además un cambio de ella si se rompe, sin tener que cambiar toda la celda con ventanas soldadas. (Ver fig. 4.1 y 4.2)

Las ventanas de cuarzo se construyeron a partir de cátodos huecos quemados (en desuso). Primero se corto el tubo del cátodo por la mitad, luego se separó con cuidado la ventana de cuarzo soldada por el extremo y una vez libre se utilizó. Dependiendo del tipo o modelo de cátodo hueco se pueden cortar una o dos ventanas de cuarzo de 1,8 cm de diámetro. Se cortaron círculos al diámetro del tubo de la celda y se pulieron en un centro

óptico para que quede del mismo diámetro de la celda que ya tenía soldado el enroscante.

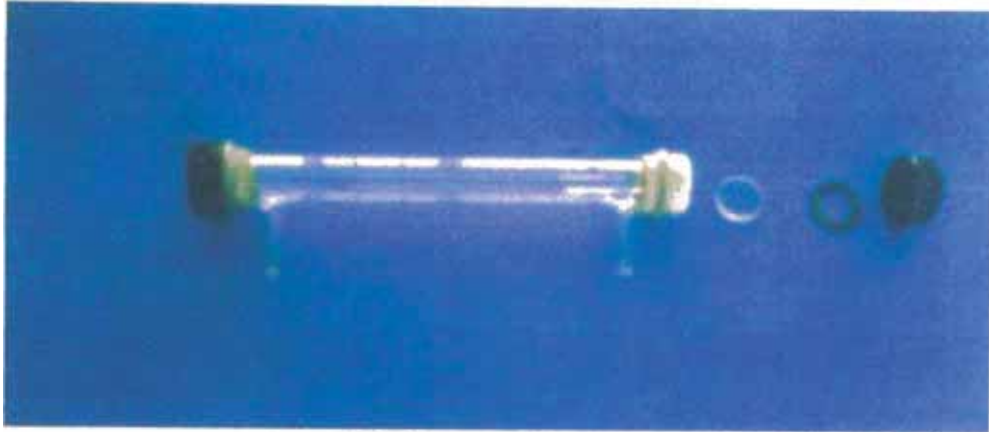


Fig. 4.1 Vista de las partes de la celda

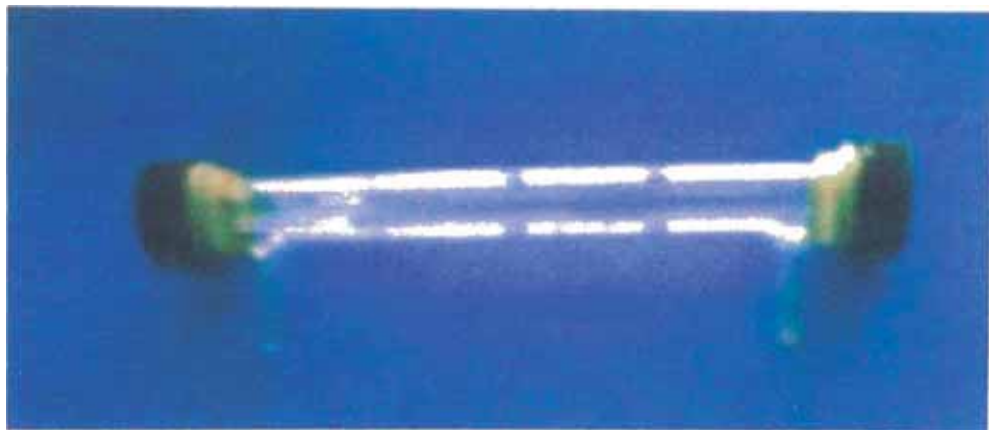


Fig. 4.2 Celda de atomización completa

IV.1.2 OPTIMIZAR EL PARALELISMO DE LAS VENTANAS DE CUARZO

La celda ya construida no tendría ningún valor analítico sino contara con un perfecto paralelismo de las ventanas de cuarzo. Para lograrlo se trabajó en una mesa de pulido con una escuadra metálica unida en forma perpendicular a la celda de vidrio sola, hasta lograr la perpendicularidad entre los extremos del tubo con su respectivo largo. Esto se logró volteando la celda constantemente. Luego se colocó el enroscante de polietileno y se procedió a un segundo pulido hasta quedar enrasado con el vidrio. El

paralelismo de las ventanas se comprobó haciendo pasar un haz de luz a través de la celda ya completa.

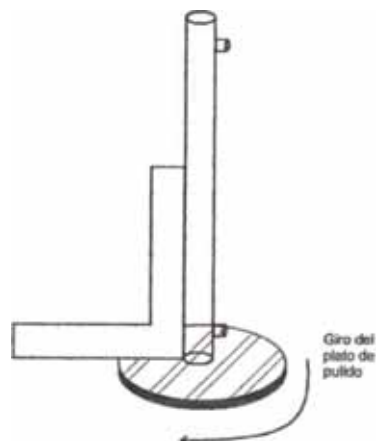


Fig. 4.3 Pulidora y forma de pulimentación de las ventanas de cuarzo

IV.1.3 CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA COLINDANTE

Todo el sistema de vidrio fue realizado con Pirex y las salidas y las entradas fueron construidas todas con el mismo diámetro, las mangueras de polietileno transparente del mismo diámetro fueron acopladas al sistema por presión y respetando que el flujo de gas sea lineal.

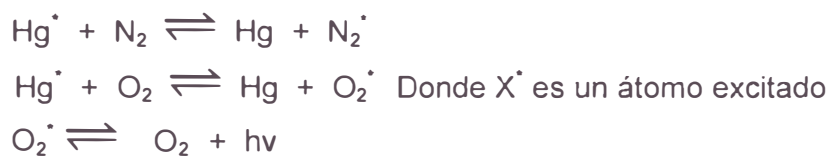


Fig. 4.4 Sistema de atomización del Mercurio instalado en el Espectrofotometro A.A. Shimadzu 6701F

IV.2 OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETRO FISICOQUÍMICOS

IV.2.1 VELOCIDAD DE FLUJO Y TIEMPO DE RETENCIÓN

Como el gas portador se han utilizado aire, gas inerte Nitrógeno (N₂), Argón (Ar), Helio (He), etc. Siendo el mas accesible el aire. Se debe precisar que el aire es 32 veces menos sensible y el N₂ ocho veces menos sensible que el argón, debido a la ocurrencia de reacciones depresivas por fluorescencia tales como: (1)



Esta fluorescencia sensibilizada ha sido observada solo en sistemas sin flama y ocurre cuando un átomo emite radiación antes de una colisión activado por un átomo extraño, el cual sido previamente excitado por la absorción de una radiación resonante como (253,7 nm) en el caso del mercurio.

El aire puede ser suministrado de una fuente de aire comprimido (compresora) o de un balón, en cualquier caso debe ser capaz de ser regulado por un manómetro y antes de entrar al sistema por un rotámetro.

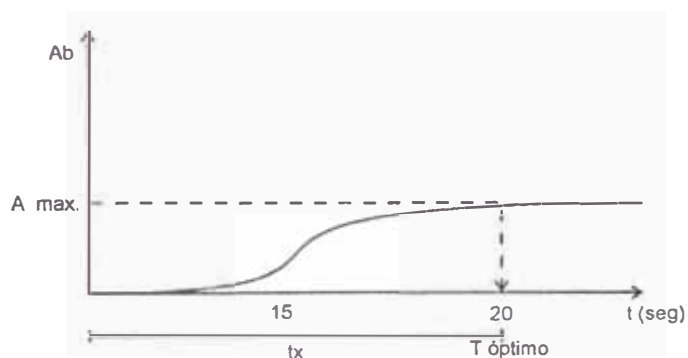
Para el presente trabajo, así como en muchos laboratorios se ha utilizado el aire.

Se ha encontrado tiempos de retención óptimos de hasta 3 minutos trabajada a 2 L/min y frasco de 150 ml.

Tabla 4.1 Datos de prueba para determinar el tiempo de retención

Absorbancia	Tiempo (seg)	Absorbancia	Tiempo (seg)
0,108	96	0,282	192
0,198	120	0,29	216
0,245	144	0,292	240
0,268	168		

Sin embargo con los equipos computarizados actuales (Espectrofotometro de Absorción Atómica SHIMADZU 6701F), se puede observar en pantalla el gráfico t vs. Ab . Y determinar el óptimo para hacer la medida. Esta dependerá solo del tamaño del frasco de reacción y del volumen de muestra (si no se varía el sistema instalado) obteniéndose el siguiente gráfico:



t_x representa un equilibrio momentáneo de la presión de vapor de Mercurio con el gas portador en el sistema de aireación.

Fig. 4.5 Gráfico del tiempo de retención óptimo

Se programa el equipo para que tome un t_x de prelectura y haga las mediciones a partir de t_x segundos por unos 10 segundos mas.

El flujo adecuado generalmente se ha determinado haciendo sucesivas mediciones a un mismo tiempo de lectura y a concentración constante hasta halla un máximo de absorción con un buen equipo de lectura.

En el presente trabajo se ha determinado corriendo un estándar de 10 μ g/L y variando el flujo.

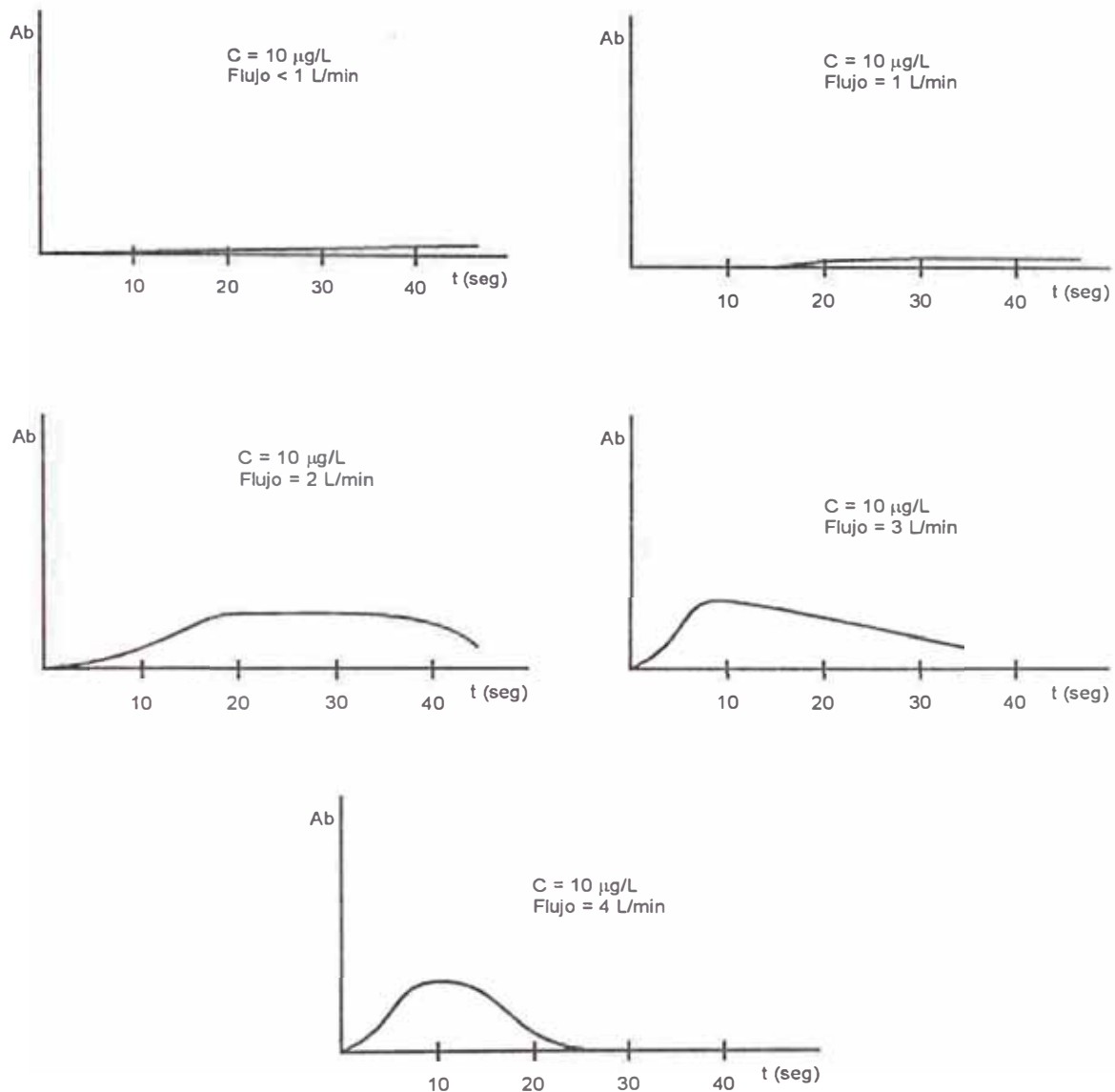


Fig. 4.6 Pruebas para determinar el flujo óptimo de gas portador

Como se observa en la figura 4.6 si el flujo es muy bajo, el mercurio demorará mucho en llegar a la celda y se eluirá obteniéndose bajas absorbancias, además que no serán constantes. Alrededor de 2 L/min se tiene una buena lectura de absorbancia constante durante un buen tiempo antes de decaer, por lo que se puede programar los tiempos óptimos de lectura. Con flujos muy altos se puede lograr concentrar más el mercurio pero sale muy rápido y la absorbancia no alcanza valor constante por mucho tiempo ya que empieza a decaer también rápidamente por lo que las lecturas no son confiables.

IV.2.2 VOLUMEN DE MUESTRA Y CONCENTRACIÓN

Se ha establecido dos volúmenes variables de acuerdo a las muestras, de 25 ml para muestras sólidas y de 60 ml para muestras líquidas y se ajusta el flujo alrededor de 2 L/min para cada vez que se cambie el volumen.

Por lo general se utiliza 25 ml de volumen cuando las concentraciones son relativamente altas y 60 ml cuando son muy bajas, como en el caso de las aguas de río y de mar. También se ha utilizado técnicas de concentración por extracción con solventes, sobre todo en aguas de mar, cuando se analiza mercurio inorgánico en cuyo caso el volumen final es 25 ml.

IV.3 CALIBRACIÓN QUÍMICA

La concentración de mercurio en forma de vapor atómico es analizada con la línea 253,7 nm de una lámpara de mercurio. El equipo con que se trabaja es un Espectrofotómetro de Absorción Atómica SHIMADZU A.A. 6701F.

IV.3.1 CURVA DE CALIBRACIÓN

Se ha trabajado con Mercurio metálico bidestilado para la preparación del stock de 1000 ppm en ácido nítrico. A partir de este se prepara un segundo stock de 100 ppm de Mercurio (al 1% de ácido nítrico) que puede durar hasta un mes. Para el trabajo diario se prepara en el momento estándares intermedios de trabajo de 10 ppm, 1000 ppb y 50 ppb , todos con 1,5 ml de ácido nítrico por litro.

Procedimiento:

Para establecer el rango de linealidad de trabajo se pasaron muestras de estándares de un volumen de 50 ml con concentraciones de 1, 5, 10 y 15 ppb de Mercurio diluidos con ácido sulfúrico al 5%.

Una vez encendida la lámpara de cátodo hueco de mercurio se abrió la llave de aire y se colocó 50 ml de blanco (ácido sulfúrico al 5 % + 0,75 ml de

ácido nítrico) con 5 ml de una solución de cloruro estañoso al 10 % en un frasco de reacción.

Se colocó el estándar de 1 ppb de Mercurio en otro frasco de reacción y se añadió 5 ml de cloruro estañoso al 10% conectándose inmediatamente al sistema, luego de la lectura se colocó en el blanco hasta que se limpie el sistema y se continuó con los siguientes estándares.

La curva de calibración obtenida es la siguiente:

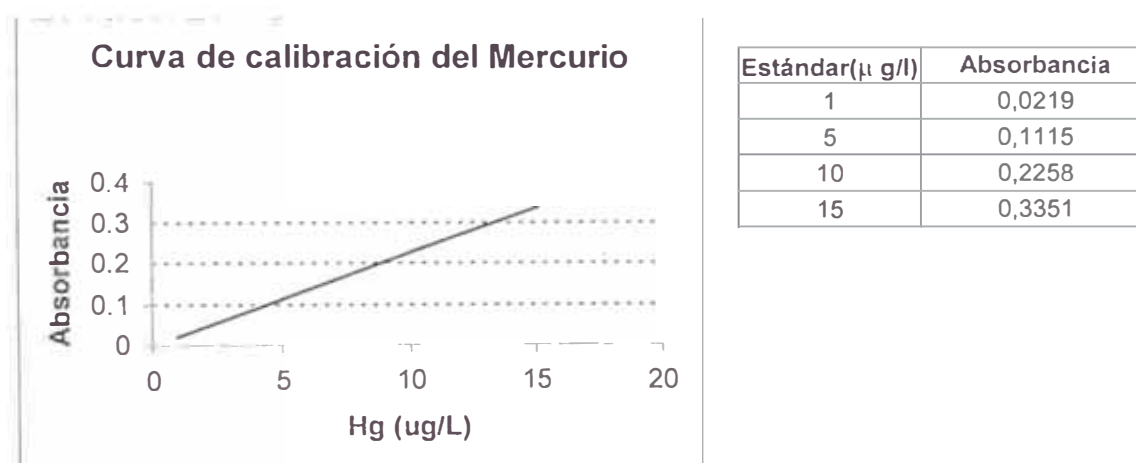


Fig. 4.7 Curva de calibración del Mercurio

El rango de linealidad encontrado experimentalmente se determina hasta 15 ppb o 0,75 µ g de Mercurio.

IV.3.2 SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y EXACTITUD

Los límites de detección dependen del método de flujo usado, de la instrumentación específica empleada, del volumen del sistema total y de longitud del paso de absorción de la celda.

Con este equipo Shimadzu A.A. 6701 F y el sistema construido se ha podido lograr límites de detección de 0,05 ppb de mercurio para volúmenes de 25 ml de muestra.

Para determinar la precisión y exactitud del sistema se pasaron en serie un conjunto de estándares similares como “estándares referenciales” aplicando el método de digestión para aguas EPA-245.1, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 4.2 Datos de prueba de determinación de precisión y exactitud

Estándar Hg (μ g/L)	Contenido obtenido (μ g/L)
5	4,95
5	4,92
5	5,15
5	4,89
5	5,08

Para confirmar la precisión y exactitud del sistema se preparan repetidas muestras a partir de una muestra referencial sólida IAEA-336 (International Atomic Energy Agency 1999) para el mercurio a nivel de trazas

$$\text{Mercurio} = 0,20 \pm 0,04 \text{ ppm (o g/TM)}$$

$$\text{Rango (0,16 } \leftrightarrow \text{ 0,24)}$$

Se aplicó el método de digestión de la EPA-245.4 para sólidos (sedimentos, suelos, arcillas, etc), tomando 500 mg de muestra referencial llevado a 100 ml, luego una alícuota de 25 ml fue colocada en el frasco de reacción lo que dio los siguientes resultados:

Tabla 4.3 Datos de calibración con estándar referencial IAEA-336

Muestra	Hg μ g/L	Hg (ppm)
a	1,1	0,22
b	0,9	0,18
c	1,0	0,20
d	0,8	0,16
		0,19 \pm 0,03

$$\text{Rango(0,16 } \leftrightarrow \text{ 0,22)}$$

IV.3.3 MÉTODO ANALÍTICO

Debido a la diversidad de tipos de muestra se han utilizado dos métodos de la EPA escogidos de entre la bibliografía, los cuales se han tratado de respetar en esencia, haciendo algunos ajustes en pesos y volúmenes. El sistema aplicado como se definió es un sistema de flujo de gases abierto.

Debe tenerse en cuenta que todo trabajo analítico realizado en cualquier momento ha contado con la construcción de su respectiva curva de calibración, utilizando el mismo procedimiento que el aplicado para el análisis de la muestra

- a.- Método EPA–245.1 Determinación de Mercurio en aguas por espectrofotometría de absorción atómica por vapor en frío. Abril 1991. (Aplicándolo en aguas potables, superficiales, subterráneas, marinas, residuales e industriales) (anexo 1)
- b.- Método EPA – 245.4 Determinación de Mercurio en sedimentos por espectrofotometría de absorción atómica por vapor en frío. Abril 1991. Aplicado a la medición de mercurio total en suelos, sedimentos de ríos o lagunas y lodos. (anexo 2)
- c.- Determinación de Mercurio en concentrados de Cobre Plomo, Zinc por espectrofotometría de absorción atómica por vapor en frío. ALFRED H. KNIGHT INTERNATIONAL LTDA –LONDON. (anexo 3)

Para el análisis de minerales sulfurados se ha aplicado el método “c”. Sin embargo para arcillas y otros no metálicos se aplicó el método “b” de sedimentos.

CAPITULO V

APLICACIONES DEL SISTEMA CONSTRUIDO

CAPITULO V

APLICACIONES DEL SISTEMA CONSTRUIDO

El sistema construido viene utilizándose desde 1992 en el Laboratorio de Espectrometría de FIGMM de la UNI y sus aplicaciones han sido innumerables, sin embargo presentamos algunos casos especiales.

V.1 APLICACIONES EN MINERALES

Nuestro país es minero y como tal maneja comercialmente una gran variedad y cantidad de minerales y diferentes tipos de concentrados de sulfuros principalmente; y materiales de procesos metalúrgicos

El mercurio no solo se analiza por el motivo de ser toxico, sino también porque a nivel comercial por ejemplo, los concentrados de plomo, cobre, cinc, decaen en su valor económico cuanto mayor es su concentración de mercurio, no deben pasar los rangos de 50 a 80 ppm y en algunos casos se exigen 20 ppm como máximo.

Los valores de mercurio en las rocas son bajos, pero en algunos minerales no propios de mercurio se pueden observar valores muy altos .

Tabla 5.1 Algunos valores de mercurio analizados

MUESTRA	% Hg
Granito	0,0009
Caliza	0,0012
Arcilla	0,0020
calcopirita	0,05
Baritina	0,05

La Baritina ($BaSO_4$) es un mineral no metálico que puede contener altos valores de mercurio y es utilizado inyectándolo en los pozos de perforación petroleros y desechado junto con el lodo que sale. Por lo que

su contenido de mercurio esta ampliamente controlado en el Sector Hidrocarburos, junto con el plomo. En los análisis realizados hemos encontrado solo valores que han llegado de 0,0028 % hasta 0,05 % de Hg.

En el caso de minerales de oro el mercurio aparece después en la fase final de la recuperación, obteniéndose como subproducto. Tal es el caso de la Compañía Minera Yanacocha y otras que utilizan procesos metalúrgicos similares de recuperación.

V.2 APLICACIÓN EN SUELOS Y SEDIMENTOS

El mercurio en suelos es relativamente bajo en el rango de 0,00003 % (0,3 ppm) sin embargo en zonas de alto trabajo artesanal minero de amalgamación con mercurio se han encontrado valores de mas de 20 ppm. Los sedimentos de rio (aprox. 0,15 ppm) y los sedimentos de fondos de lagos y lagunas , así como los suelos de cultivo se ven afectados por este factor en el país, por lo que se han hecho constantes Estudios Ambientales Regionales a lo largo de muchas cuencas del Perú (Proyectos otorgados por el Ministerio de Energía y Minas a la UNI). Muchos de estos estudios han incluido el monitoreo de sedimentos y suelos , los cuales ha sido analizados con el sistema presentado.

V.2.1 CASO DE APLICACIÓN

RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE MERCURIO EN 29 MUESTRAS DE RELAVES DE SEDIMENTOS TRATADOS DE LA ZONA DE CAJAMARCA

RECEPCIÓN DE MUESTRAS: Lima, 11 de Agosto del 2000

Tabla 5.2 Datos obtenidos de sedimentos

Código	Hg(ppm)	Código	Hg(ppm)	Código	Hg(ppm)	Código	Hg(ppm)
YN - S - 1	0,24	YN - S - 9	0,15	YN - S - 17	0,27	YN - S - 25	0,6
YN - S - 2	0,46	YN - S - 10	0,14	YN - S - 18	0,19	YN - S - 26	0,61
YN - S - 3	0,14	YN - S - 11	0,2	YN - S - 19	0,24	YN - S - 27	0,2
YN - S - 4	0,16	YN - S - 12	0,18	YN - S - 20	0,12	YN - S - 28	0,37
YN - S - 5	0,59	YN - S - 13	0,36	YN - S - 21	0,1	YN - C - 8	2,81
YN - S - 6	0,6	YN - S - 14	0,15	YN - S - 22	0,14		
YN - S - 7	0,16	YN - S - 15	0,16	YN - S - 23	0,28		
YN - S - 8	0,42	YN - S - 16	0,28	YN - S - 24	0,18		

Observación: El mercurio determinado corresponde al contenido de mercurio total en las muestras de relaves húmedos de sedimentos; utilizando el método EPA -245 de Espectrometría de absorción atómica con vapor frío. Las muestras fueron suministradas por el solicitante quien realizó previamente un trabajo de concentración de metales pesados, por lo cual debe tenerse en cuenta que los resultados son referidos a muestras concentradas.

V.2.2 SEGUNDO CASO DE APLICACION

RESULTADOS DEL ANÁLISIS POR MERCURIO EN 33 MUESTRAS DE CONCENTRADO DE DIVERSOS TIPOS DE MUESTRAS DE LA ZONA DE CAJAMARCA

TIPOS DE MUESTRA : (Pistas, Bermas, Pisos, Paredes)

RECEPCIÓN DE MUESTRAS : Lima, 31 de Julio del 2000

Tabla 5.3 Datos de diversos tipos de muestras de la zona de Cajamarca

N ^o	Código	Descripción	Hg (ppm)
1	YN/C/1	Muestra de material de relleno de carretera – Fila 56F	4,19
2	YN/C/2	Muestra de material de relleno de carretera–Fila 56–F(superficial)	32,5
3	YN/C/3	Muestra de material de relleno de carretera – 61F	5,37
4	YN/C/4	Muestra de material de relleno de carretera – 62F	2,87
5	YN/C/5	Muestra de material de relleno de carretera – 60 ^a	1,56
6	YN/C/6	Muestra de Cuneta a lo largo de la carretera	3,92
7	YN/C/7	Muestra de Cuneta a lo largo de la carretera	22,76
8	YN/PT/1	Muestra de barrido de pista PT – 1	512,32
9	YN/PT/2	Muestra de barrido de pista PT – 2	76,67
10	YN/PT/4	Muestra de barrido de pista PT – 4	2012,5
11	YN/PT/7	Muestra de barrido de pista PT – 7	879,6
12	YN/PT/8	Muestra de barrido de pista PT – 8	143,24
13	YN/PT/9	Muestra de barrido de pista PT – 9	1,59
14	YN/B/2	Muestra de berma PT – 2	1,18
15	YN/B/4	Muestra de berma PT – 4	1,25
16	YN/B/7	Muestra de berma PT – 7	8,28
17	YN/B/8	Muestra de berma PT – 8	40,06
18	YN/B/9	Muestra de berma PT – 9	36,64
19	YN/B/10	Muestra de berma PT – 10	77,84
20	YN/Y1	Muestra de material ya existente	240,3
21	YN/Y1A	Muestra de material ya existente	39,57
22	YN/Y2	Muestra de material que se descargó en ese momento (9/7/00)	64,68
23	YN/Y2A	Muestra de material que se descargó en ese momento (9/7/00)	34,75

N ^a	Código	Descripción	Hp (ppm)
24	YN/M/1	Muestra en la cuneta frente al lote del costado de la casa N ^a 32	85.42
25	YN/M/2	Muestra en el Jr. U. – S.J.	13.94
26	YN/M/3	Muestra del suelo en la casa 560	3065.62
27	YN/M/4	Muestra del suelo en zona con maleza, costado del Jr. S.J.	50.79
28	YN/M/5	Muestra en la vereda frente a la casa 65 ^a	37.41
29	YN/M/6	Muestra en la vereda frente a la casa 65 ^a	1328.25
30	YN/M/7	Muestra de la pared en la casa 65 ^a	1.3
31	YN/M/8	Muestra del suelo en el pueblo de San Juan	10.65
32	YN/M/9	Muestra en la zona de parqueo al margen derecho del Río	10.5
33	YN/M/10	Muestra de la berma Km. X	442.2

OBSERVACIÓN: El mercurio determinado corresponde al contenido de mercurio total en las muestras de concentrados húmedos; utilizando el método EPA de espectrometría de absorción atómica con vapor frío.

V.3 APLICACIÓN EN MUESTRAS DE AGUAS

De acuerdo a la química del mercurio sabemos que la especie inorgánica mas soluble es el sulfato mercúrico y que este en las aguas con material biológico es convertido en metilmercurio en mayor proporción.

En los estudios ambientales y de investigación se requiere determinar a veces el mercurio total y el soluble del agua. Los valores de mercurio pueden ser desde 0,01 en aguas de manantial 0,03 µg/L en aguas de mar como valores normales, sin embargo hemos encontrado regularmente en nuestros análisis valores mucho mayores.

A continuación presentaremos como ejemplo una fracción del informe sobre el análisis de agua de uno de los estudios ambientales realizados con el sistema . (Ver tabla 5.4)

PROYECTO DE ELIMINACIÓN DE PASIVOS AMBIENTALES. MONITOREO COMPLEMENTARIO DE LAS RELAVERAS Y SOCAVONES DE EL DORADO Y SU ENTORNO EN LA CUENCA DEL RIO LLAUCANO-CAJAMARCA EN ABRIL DEL 2002. MINISTERIO DE ENERGIA Y MINAS. PROYECTO REALIZADO POR FIGMM-UNI.

Tabla 5.4 Puntos de ubicación de monitoreo de río Llaucano

N ^a	DESCRIPCIÓN	COORDENADAS UTM			ALTITUD MSNM
		E	N	Zona	
01	Río Hualgayoc (La Tahoma)	767695	9254750	17	3101
02	Río Hualgayoc (Restos de casa de maquinas)	766655	9253457	17	3209
03	Río Hualgayoc (Costado de la Plaza de Toros)	764578	9251543	17	3555
04	Quebrada Mesa de Plata	764519	9252200	17	3582
05	Efluentes Mina Arpon	763747	9252777	17	3773
06	Río Tingo (Central Hidroeléctrica antigua)	762847	9254565	17	3439
07	Quebrada las Agulias	761249	9253610	17	3601
08	Quebrada "La M"	761269	9255414	17	3600
09	Quebrada Sincho	760000	9254659	17	3821
10	Quebrada Tres Amigos	759927	9254659	17	3674
11	Quebrada Honda "El Campanario"	765702	9252268	17	3513

Tabla 5.5 Resultados del análisis de metales disueltos en aguas del monitoreo de la cuenca del río Llaucano – abril 2002

ESTACIÓN N ^a	METALES DISUELTOS						
	Cu (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn	Cd	Mn	As	Hg (ug/L)
1	0,0432	0,0068	10,007	0,077	13,088	0,002	0,19
2	0,0088	0,0056	7,794	0,0612	10,963	0,003	0,15
3	0,006	0,0117	0,0038	0,0003	0,0037	0,001	0,14
4	0,0248	0,0084	15,981	0,0524	26,163	0,002	0,15
5	0,038	0,0014	1,027	0,0086	4,157	0,003	0,17
6	0,0301	0,0069	3,136	0,0111	10,419	0,002	0,18
7	0,0016	0,0079	0,0887	0,0006	4,807	0,001	0,14
8	3,8145	0,0043	2,039	0,0076	1,759	0,002	0,71
9	19,129	0,0354	12,88	0,0538	14,877	0,019	0,15
10	0,0189	0,0071	0,0489	0,0005	0,1976	0,001	0,17
11	2,0653	0,1571	6,521	0,042	6,534	0,002	0,22
LGA-I	1	0,05	5	0,01	0,1	0,1	2
LGA-III	0,5	0,1	25	0,05	0,5	0,2	10

OBSERVACIÓN: Todas las muestras fueron analizadas en la UNI por metales disueltos por el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica con dispositivos de hidruros (As) y vapor frío (Hg). El cianuro total fue determinado por destilación y medición fotométrica.

V.4 APLICACIONES EN MATERIALES BIOLÓGICOS

El ingreso de mercurio en el cuerpo del pez es de aproximadamente 90% por vía ingesta y solo un 10 % a través de la piel, la cantidad acumulada dependerá del balance entre la velocidad de ingreso, la tasa metabólica y la velocidad de excreción. En las plantas acuáticas atraviesa las membranas biológicas con facilidad y se incorpora a la especie (la ingesta en seres humanos puede ser directa o indirecta). Los períodos de semieliminación, como se estudio, pueden llegar a 1000 días para los peces (especies acuáticas) y 70 días para los monos solo del metal mercurio.

Debido a la gran diversidad de material biológico, se emplean técnicas de preparación de muestras muy variadas bajo diferentes métodos establecidos por la EPA y otros organismos. En el caso de plantas tipo cactus en que hemos trabajado, la muestra solo fue lavada con agua destilada y dejada escurrir sobre papel filtro y después fraccionada para ser pesada y analizada directamente (en forma similar son tratados los peces).

Otro caso importante presentado a continuación es el estudio del mercurio en líquidos. (ver tabla 5.6).

RESULTADO DEL ANÁLISIS DE MERCURIO EN 38 MUESTRAS DE LÍQUENES Y SUELOS

Procedencia de muestras: Antártida, Loma Pacta, Lomas Amancaes.

Muestras: 38 muestras de líquenes lavadas, secadas, pulverizadas y pasadas por malla. Los suelos fueron suministrados ya preparados.

Fecha: Lima 10 de Junio del 2002

Tabla 5.6 Datos del análisis de Mercurio en Líquenes

Nº	MUESTRAS	Hg (ppm)	Nº	MUESTRAS	Hg (ppm)
1	L 500 a	0,73	20	S a 2	0,27
2	L 530 a	1,09	21	S p 1	0,63
3	L 560 a	0,67	22	S p 2	0,38
4	L 590 a	0,95	23	S 500	1,17
5	L 620 a	1,06	24	S 600	0,75
6	L 650 a	0,88	25	S 700	0,73
7	L 680 a	0,79	26	A 1	0,41
8	L 710 a	0,86	27	A 4	0,39
9	L 740 a	1,10	28	B 1	0,46
10	L 500 b	1,02	29	B 4	0,49
11	L 530 b	1,26	30	C 1	0,28
12	L 560 b	1,22	31	C 4	0,32
13	L 590 b	1,25	32	P 1	0,25
14	L 620 b	0,82	33	P 2	0,24
15	L 650 b	1,12	34	P 3	0,05
16	L 680 b	0,42	35	P 5	0,05
17	L 710 b	0,34	36	P 8	0,23
18	L 740 b	0,46	37	P 9	0,23
19	S a 1	0,19	38	Referencia Analizado	0,22
				Referencia Ficha IAEA-336	0,20

Mercurio Analizado por Absorción atómica por el método del vapor frío. Instrumento utilizado SHIMADZU AA-6701 F.

V.5 APLICACIÓN EN ANÁLISIS DE MERCURIO EN AIRE

La mayor parte de Mercurio en el aire (95%) esta en su forma elemental Hg^0 y el resto asociado al vapor de agua en mayor proporción y a las partículas suspendidas. El rango de concentración de Mercurio es de 0.001 ng/m^3 en áreas remotas y hasta de 20 ng/m^3 en áreas industriales (9).

Su determinación se realiza en dos etapas

- a.- Captación o muestreo de Mercurio del aire en una solución.
- b.- Análisis de Mercurio en la solución por Espectrofotometría de Absorción Atómica por el método de Vapor Frío.

La captación de Mercurio se realiza con un muestreador de gases que consiste en una bomba de succión con filtro de polvos, acoplada a un medidor de flujo y un timer. En el frasco de muestreo se burbujea el aire sobre una solución de Permanganato de Potasio en medio sulfúrico diluido, para oxidar al Mercurio y mantenerlo en solución, bajo las normas de DIGESA (anexo4).

En estas condiciones se obtuvieron un conjunto de soluciones del monitoreo de Hg que fueron suministradas por el interesado en el caso presentado en la tabla 5.7.

RESULTADO DEL ANÁLISIS DE MERCURIO EN OCHO MUESTRAS CAPTADAS EN SOLUCIÓN DE PERMANGANATO DE POTASIO

PROCEDENCIA : Captación de mercurio del aire en la zona de Cajamarca

RECEPCIÓN DE MUESTRAS: Lima, 18 de Julio del 2000

Tabla 5.7 Datos del análisis de Mercurio en solución de captación de Permanganato de Potasio

Nº	Clave	Descripción	Hg (ug/L)
1	YN – GS - 1	Absorción de mercurio en solución de Permanganato	0,31
2	YN – GS - 2	Absorción de mercurio en solución de Permanganato	13,06
3	YN – GS - 3	Absorción de mercurio en solución de Permanganato	9,38
4	YN – GS - 4	Absorción de mercurio en solución de Permanganato	6,47
5	YN – GS - 6	Absorción de mercurio en solución de Permanganato	1,21
6	YN – GS - 7	Absorción de mercurio en solución de Permanganato	0,24
7	YN – GS - 8	Absorción de mercurio en solución de Permanganato	3,94

Mercurio Analizado por Absorción atómica por el método del vapor frío. Instrumento utilizado SHIMADZU AA-6701 F. Método modificado del EPA 245.1 para aguas.

CAPITULO VI

TOXICOLOGÍA DEL MERCURIO

CAPITULO VI

TOXICOLOGÍA DEL MERCURIO

Para entender los procesos toxicológicos en las diferentes cadenas tróficas hasta llegar al hombre debemos estudiar primero el ciclo biológico local del mercurio

VI.1 CICLO LOCAL DEL MERCURIO

El ciclo local se basa en la circulación hipotética de compuestos de dimetilmercurio. En éste, el mercurio es liberado en sus distintos estados físicos y químicos principalmente por el ser humano. Una vez en los ecosistemas acuáticos y en presencia de oxígeno, casi todas las formas del mercurio incluso el mercurio metálico, se pueden ionizar, oxidar y transformar en Hg^{2+} . Una vez ionizado, el mercurio forma una gran variedad de compuestos, así, el Hg^{2+} se reduce para dar mercurio metálico, reacción que llevan a cabo bacterias del género *Pseudomonas* en un ambiente carente de oxígeno (condiciones anaerobias).

La segunda reacción ocurre en aguas continentales o en litorales y mediante ella se convierte en Hg^{2+} en CH_3Hg^{1+} (metilmercurio) y $CH_3-Hg-CH_3$ (dimetilmercurio). La metilación del mercurio ocurre por dos vías, una anaerobia y otra aerobia.

La metilación anaerobia se lleva a cabo por compuestos derivados de la metilcobalamina que son producidos por bacterias metanogénicas en un ambiente moderadamente reductor. La formación de metilmercurio por esta vía es escasa, ya que también en este medio reductor se forma el sulfuro de mercurio que no queda disponible para la metilación, ya que es insoluble en medios anaerobios pero, en medios aerobios, se combina con el oxígeno y forma sulfatos y sulfitos, dejando en forma soluble al Hg^{2+} .

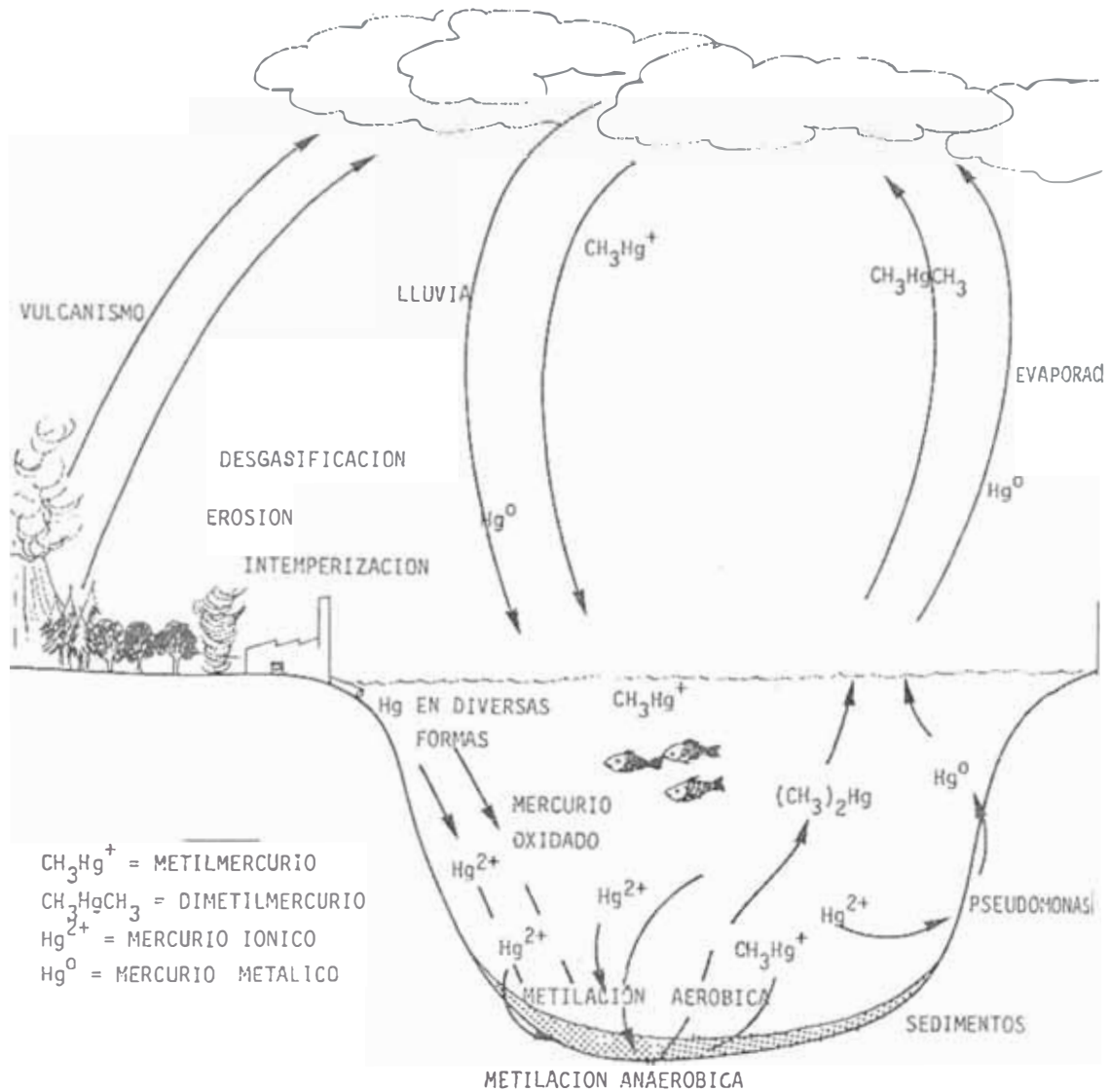


Fig 6.1 Ciclo local del Mercurio

En la vía aeróbica, el mercurio que está unido a la homocisteína se metila por los procesos celulares que normalmente dan lugar a la formación de metionina. En este caso, el complejo homocisteína-Hg se metila "por error" (Fig. 6.2). Esto ocurre en muchos microorganismos y bacterias.

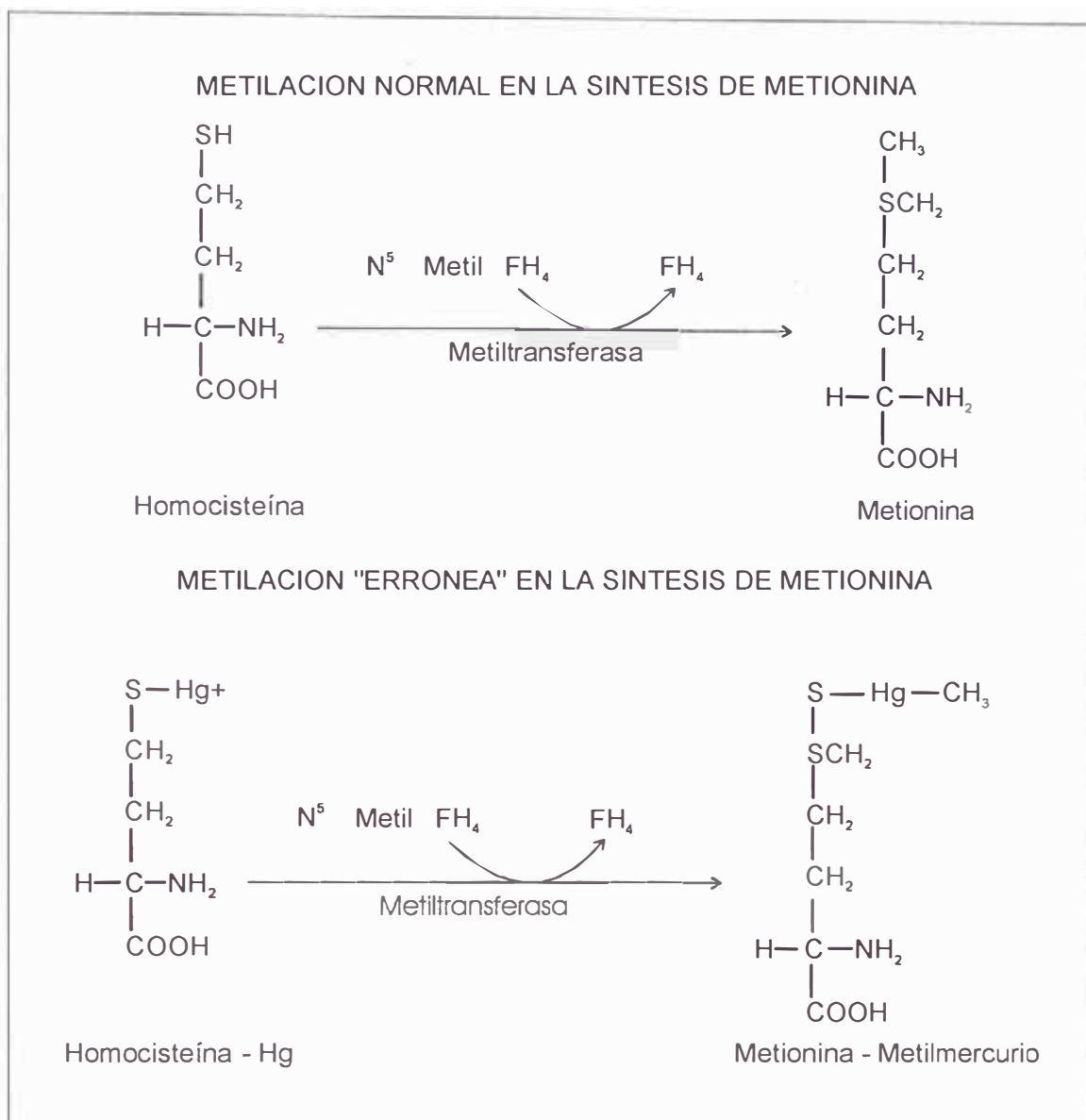


Fig. 6.2 Metilación aeróbica del Mercurio

En las partículas de sedimento que se encuentran suspendidas en el agua, la metilación del mercurio puede ocurrir por las dos vías. Por la vía anaeróbica, se forma dimetilmercurio que es muy volátil e insoluble en agua, por lo que pasa del medio acuático a la atmósfera y después, baja con la lluvia; si ésta es ácida, el dimetilmercurio se convierte en monometilmercurio y así se completa el ciclo.

Cuando el metilmercurio está libre en el agua, atraviesa las membranas biológicas con facilidad, por lo que se incorpora rápidamente a las cadenas tróficas acuáticas.

Esta facilidad para atravesar las membranas biológicas, unida a su liposolubilidad y a su afinidad por los grupos sulfhidrilos de las proteínas, hace que el metilmercurio sea muy peligroso para todos los seres vivos.

VI.2 VÍAS DE ENTRADA, BIOTRANSFORMACIÓN Y ELIMINACIÓN

Desde el punto de vista toxicológico, las formas de Mercurio de mayor interés son el Mercurio elemental (Hg^0) y los compuestos alquilvercuriales de cadena corta.

Las características de los derivados orgánicos del Mercurio son:

- a.- Son más tóxicos que otros derivados de mercurio.
- b.- Se absorben fácilmente.
- c.- Traspasan el tracto gastrointestinal y la placenta.
- d. Dañan irreversiblemente el sistema nervioso central.
- e. Una vez que han entrado al organismo, se desintoxican muy lentamente.
- f. No hay un tratamiento útil para la intoxicación.
- g. Han causado intoxicaciones masivas

VI.2.1 VÍAS DE ENTRADA

Las vías de entrada de los compuestos de mercurio varían de un compuesto a otro. Así, el vapor de mercurio entra principalmente por vía inhalatoria y a él están expuestas las personas que trabajan en lugares que utilizan el mercurio en alguno de sus procesos de fabricación. Los compuestos monoalquilvercuriales se absorben por vía inhalatoria en un 80% pero, además, se pueden absorber por las vías digestiva y cutánea; por vía digestiva se absorben en un 95% independientemente de si se trata de sulfatos, cloruros u otras sales. Tanto el mercurio elemental como los

compuestos alquilmercuriales atraviesan la barrera placentaria en las embarazadas y se bioconcentran en el producto.

a.- Vapor de mercurio. El vapor de mercurio elemental puede saturar un determinado espacio cerrado a 24⁰C ocasionando una concentración de mercurio de 18 mg/m³ en una jornada de trabajo de 8 horas durante un período de 225 días hábiles al año (Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional, NIOSH, EUA, 1973) y es importante recordar que puede haber riesgo aún a concentraciones de 0,01 mg/m³.

Cuando el vapor de mercurio es absorbido por los seres vivos, especialmente en el caso de los animales superiores como el ser humano, se distribuye por todo el organismo a través de la circulación sanguínea. Cuando llega al cerebro se ioniza, se une a las proteínas del axón y a los esfingolípidos y demora en ser liberado ocasionando daños reversibles e irreversibles en diversos órganos, ya que cierta proporción de este mercurio continúa circulando en el organismo.

b.- Compuestos inorgánicos de mercurio. Para que los compuestos metálicos de mercurio entren al organismo por vía digestiva es necesario que antes se transformen en sales o complejos solubles.

En estudios experimentales, se ha encontrado que tanto el mercurio metálico como ciertas formas inorgánicas del mercurio (cloruro mercúrico), pueden ser absorbidas en grandes cantidades a través de la piel. Los compuestos inorgánicos de mercurio tienen una elevada toxicidad tanto aguda como crónica, además de otros efectos también indeseables.

c.- Compuestos alquilmercuriales. Entran al organismo por vía inhalatoria en un 80%, por vía digestiva en un 95% y, por vía cutánea, se absorben en cantidades suficientes para causar intoxicaciones graves.

Cuando entran a los organismos superiores, se unen preferentemente a las proteínas del cerebro y de los ganglios espinales, aunque una fracción de ellos se mantiene en movimiento en el organismo. Los derivados monoalquilmercuriales, al unirse selectivamente a las proteínas del sistema nervioso central destruyen las neuronas del cerebelo y provocan daños morfológicos, electrofisiológicos y bioquímicos en el sistema nervioso, antes de que aparezcan los síntomas de intoxicación. Aunque cabría esperar que en los niveles tróficos se encontrara la mayor concentración de metilmercurio, no siempre ocurre así ya que existen múltiples factores que hacen variar el período de semieliminación biológica en cada organismo, como se ve en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Semieliminación del Metilmercurio

PERIODO DE SEMIELIMINACIÓN BIOLÓGICA	
ORGANISMOS	DÍAS
Ratón	7
Simio y Humano	70
Foca	500
Peces y Crustáceos.	1000

VI.2.2 VÍAS DE ELIMINACIÓN

Las vías de eliminación de los compuestos de Mercurio son principalmente a través de heces y orina. En el caso del metilmercurio, la eliminación ocurre principalmente por vía fecal y, sólo si la concentración es elevada o la exposición prolongada, predomina la vía urinaria. Otras vías de eliminación de los compuestos de mercurio son a través de las secreciones y excreciones (leche, secreciones genitales, cabello, uñas y sudor).

VI.3 ESTUDIOS EXPERIMENTALES

VI.3.1 EN VAPOR DE MERCURIO

Se ha realizado un gran número de estudios experimentales con diversos organismos para conocer mejor la toxicidad de los compuestos de mercurio. Se ha expuesto a conejos, perros, ratas y palomas mensajeras a vapores de mercurio en concentraciones de $0,9 \text{ mg/m}^3$ durante 12 semanas;

los efectos han sido daño en cerebro, riñón y pulmón, así como cambios en el comportamiento.

VI.3.2 COMPUESTOS INORGÁNICOS Y ORGÁNICOS DE MERCURIO

Diversos animales expuestos a compuestos orgánicos de mercurio, arilmercurio, alcoxilquilmercurio y alquilmercurio de cadena corta, diferentes al metilmercurio, tuvieron los siguientes efectos: shock, colapso cardiovascular, insuficiencia renal aguda y lesiones gastrointestinales graves.

Se ha expuesto a simios, ratones, ratas, hurones, gatos y perros a metilmercurio y los daños se han detectado generalmente en el sistema nervioso central; la *D. melanogaster* y los vegetales expuestos a metilmercurio presentan mutaciones.

VI.4 ESTUDIOS EPIDEMIOLÓGICOS

VI.4.1 EN VAPOR DE MERCURIO

Se han registrado graves casos de intoxicación causados por vapores de mercurio elemental producto de escapes o incendios de minas de mercurio.

Un efecto relacionado con la exposición al mercurio elemental en concentraciones de 0,004 – 12 mg/m³ de aire es el síndrome asténico-vegetativo o micromercurialismo que se manifiesta con neurastenia, hipertrofia de tiroides, pulso débil, taquicardia, dermografismo, gingivitis, cambios hematopoyéticos y eliminación de mercurio por la orina.

VI.4.2 CON METILMERCURIO

Ocurrieron intoxicaciones por metilmercurio en la Bahía de Minamata, Japón (1950, 1968); en Niigata, Japón (1967); en Iraq (1971 y 1972); en la década de los sesentas en Paquistán y Guatemala y, en años más recientes en Bahía, Brasil, en Cartagena, Colombia y en el Río Bío Bío, Chile.

Los efectos del metilmercurio que se han observado en seres humanos pueden ser leves, moderados o graves y, a su vez, reversibles o irreversibles; éstas últimas son aquellas lesiones celulares u orgánicas que no se reparan ni siquiera después de cesar la exposición. El metilmercurio produce otros efectos como cáncer y trastornos perinatales como teratogénesis, mutagénesis y retraso mental.

Tabla 6.2 Efectos tóxicos del Metilmercurio

LEVES	GRAVES
Temblores Ataxia	Sordera total Parálisis completa
MODERADOS	Ceguera
Parestesia Pérdida de la sensibilidad en las extremidades y alrededor de la boca.	Coma Muerte

Muchos de estos efectos del metilmercurio son trasplacentarios y se han observado en los hijos de mujeres que estuvieron expuestas al metilmercurio a través de los alimentos, aunque en ellas no se detectó ningún síntoma aparente. Los síntomas de intoxicación por metilmercurio recibieron el nombre de Enfermedad de Minamata debido a la intoxicación ocurrida en 1950 en esa ciudad del Japón. Las personas intoxicadas ahí, ingirieron pescado proveniente de la Bahía de Minamata, en donde una industria desechaba sus compuestos de mercurio, los que posteriormente se metilaban como se indicó antes y, los peces ingerían el metilmercurio resultante, bioconcentrándolo.

Como se dijo antes, ha habido varias intoxicaciones masivas por ingestión crónica de metilmercurio, en las que han muerto miles de personas y muchas más quedaron incapacitadas física y mentalmente para el resto de su vida. Además, diversos animales como aves y mamíferos de la zona también fueron víctimas de la intoxicación.

VI.5 RECOMENDACIONES

La intoxicación por mercurio y sus compuestos ha hecho que se propongan soluciones y legislaciones en los países desarrollados. Un comité mixto de expertos en aditivos alimentarios FAO/OMS (1972) estableció una ingesta semanal tolerable de 0,3 mg de mercurio total por persona, de los cuales no más de 0,2 mg pueden ser metilmercurio (expresado como Hg). Estas cantidades equivalen a 5 ug/kg y 3,3 ug/kg de peso corporal por semana, respectivamente.

En los países en vías de desarrollo como México, cada día aumenta más la actividad industrial y, con ella, el uso de compuestos de mercurio que son vertidos en grandes cantidades como desechos al ambiente. Por desgracia, algunos de estos quedarán permanentemente en él y, al ser incorporados al los ciclos geoquímicos y a las redes tróficas, aumentarán las concentraciones de dichos compuestos en los ecosistemas hasta afectan a vegetales, animales, y al hombre mismo, el cual ignora que al respiran o ingerir alimentos contaminados con estos productos está corriendo un grave peligro.

Por lo anterior, es necesario, en primer lugar, saber el peligro al que estamos expuestos por esta causa, para así vigilar las industrias que frecuentemente utilizan mercurio para producir diversos artículos y que, finalmente viertan sus efluentes en grandes cantidades a los ecosistemas de los cuales dependemos todos directa o indirectamente sin someterlos a ningún tratamiento previo.

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

CAPITULO VII

CONCLUSIONES

El sistema diseñado y construido para el análisis del Mercurio ha demostrado ser tan útil como el mejor diseñado y recomendado en el mercado instrumental, apoyados en los resultados del estándar referencial..

La introducción al diseño del sistema de que la celda es desarmable no afecta la calidad analítica del sistema, sino mas bien ayuda a su limpieza.

La aplicabilidad del sistema ha sido comprobada en los ejemplos que se han presentado y cuyos resultados han sido aceptados por entidades de apreciable acreditación.

Se puede lograr la construcción del sistema de análisis de Mercurio en el laboratorio y a bajo costo con material al alcance del analista o científico.

CAPITULO VIII BIBLIOGRAFÍA

- 1.-K.C. Thompson R.I. Reynolds, Atomic Absorption Fluorescence and Flame Emission Spectroscopy, Charles Griffin & Company Ltda. London and Hight Wycombc, 1980, pág. 59, 103-169.
- 2.-Organización Panamericana de la Salud, Organización Mundial de la Salud, Toxicología Ambiental, Editorial Limusa, 1995. Pág. 123-141.
- 3.-Kalervo Rankama, TH. Saham; Geoquímica Aguilar Ediciones, Madrid
- 4.-W. Ronald. Hatch and Welland. L. Ott. Analitical Chemistry 40, 14, 2085 (1968).
- 5.-Andrew D. Eaton, Lenores S. Clesger, Arnold E. Greenberg, Standard Methods for the Examination of Water and Waste water. 1995.
- 6.-Carl Mahr, Practicas Fundamentales de Química Inorgánica, Ediciones Grisolbo S.A., Barcelona – México, 1965. Pág. 326 – 327.
- 7.-Michale P. Stainton, Analitical Chemistry 43,4, 625 (1971)
- 8.-Ernesto H. Riesenfeld, Tratado de Química Inorgánica, Manual Marín Editores, Barcelona – Buenos Aires, Pág. 742.

- 9.- Organisation for Economic Co-Operation and Development, Control of Hazardous Air Pollutants in DECD Countries, DECD 1995, Pág. 23-26, 170-171.
- 10.- Roberto C. Villas – Boas, Cristian Beinhoff, Alberto Rogério da Silva. Edición Mercury in the Tapajos Basin, Brasil, 2001. Pág. 64-65.
- 11.- William Petruk, Waste Characterization an Treatment, Society for Mining Metallurgy an Exploration Inc. Usa 1998, Pág. 10-11.
- 12.- Pradyot Potraik, Environmental Analysis, CRC Lewis Publishers, 1996.