

Validación de un método para determinar mercurio total y mercurio inorgánico en aguas y soluciones acuosas ácidas

Valiente, L.; Piccinna, M.; Iribarren, M. L.; Ortiz, N.; González, N.; Álvarez, P.

INTI-Química

Introducción

La determinación de mercurio total en aguas empleando la técnica de Absorción Atómica con Vapor Frío, está ampliamente difundida. También es sabido que el mercurio unido a grupos orgánicos debe ser previamente liberado de esta unión mediante la oxidación de la materia orgánica, antes de ser reducido a mercurio elemental.

Los tratamientos convencionales empleados en las normas, consisten en la destrucción de la materia orgánica con HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 , y en algunos casos $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como pre-oxidante, y calentamiento a 95°C . Más recientemente se han incorporado los tratamientos de destrucción de la materia orgánica asistidos por microondas empleando vasos cerrados para evitar la pérdida por volatilización del mercurio.

Nuestro laboratorio dispone de un equipo automático para la determinación de mercurio, provisto con un sistema de inyección en flujo y un microondas "en línea", que nos permite realizar todos los pasos necesarios; oxidación de la materia orgánica y posteriormente la reducción a mercurio elemental, en línea. Este sistema tiene las siguientes ventajas respecto de los métodos convencionales: 1) reducción de la contaminación y de pérdidas de mercurio, 2) ahorro en el consumo de reactivos y tiempo.

Pero debido a que esta metodología no está contemplada en las normas de referencia, fue necesario validarla para poder acreditar la determinación de mercurio total en aguas y soluciones ácidas ante el United Kingdom Accreditation Service(UKAS). Así mismo se validó también la determinación de mercurio inorgánico en las mismas matrices.

Metodología / Descripción Experimental

Con el objetivo de validar la determinación de Hg total e inorgánico en aguas y soluciones ácidas, empleando Espectrometría de Absorción Atómica con Vapor Frío, Inyección en Flujo y Digestión Asistida por Microondas "en línea", se optimizaron previamente las siguientes

variables: tiempo, velocidad de bombeo, flujo de argón, encendido de la fuente de microondas, todo esto incluido en el programa del FIAS (Flow Injection Analysis System); y los reactivos para la solución carrier, la oxidación y la reducción. Como oxidante se emplea HNO_3 y una mezcla de KBr y KBrO_3 , como reductor $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, como pre-reductor $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ y como solución carrier HCl 3% (v/v). Se prefiere el uso de la mezcla $\text{Br}^-/\text{BrO}_3^-$ al tradicional empleo del KMnO_4 , porque este último suele dejar depósitos de óxidos hidratados de manganeso (IV) en las superficies de los viales del muestreador, conductos y otros componentes del manifold usado para la inyección en flujo.

En la Fig. 1 se muestra el estudio de las variables: HNO_3 y SnCl_2 , para soluciones control y un material de referencia certificado DORM-2 del NRC de Canadá. Como resultado de este estudio, para la determinación de Hg en aguas, se seleccionaron las siguientes condiciones de trabajo: HNO_3 1 % (v/v) y SnCl_2 1,1 % (p/v).

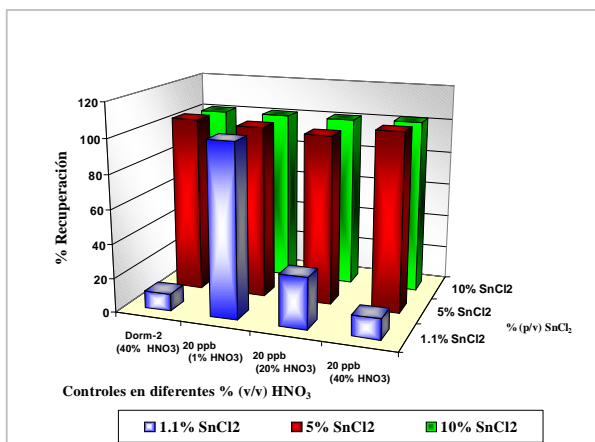


Fig. 1: Estudio de variables: concentración de HNO_2 y de SnCl_2

Resultados

Los parámetros analizados para la validación de esta metodología fueron:

- ❖ especificidad
- ❖ límite de detección
- ❖ límite de cuantificación
- ❖ linealidad (Fig.2 y 3)
- ❖ precisión
- ❖ exactitud

Fig. 1: Estudio de variables: concentración de HNO_3 y SnCl_2

numero de determinaciones, $n=10$.

Ver resultados en Tabla I.

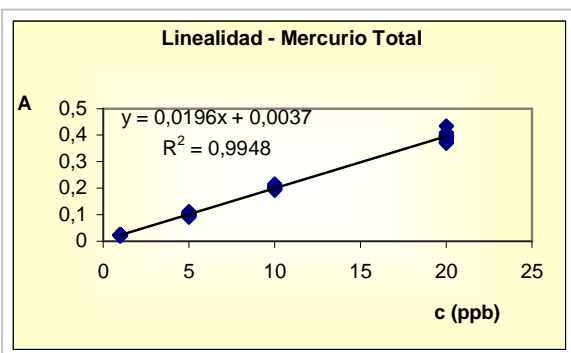


Fig. 2: Estudio de la linealidad para la determinación de mercurio total.

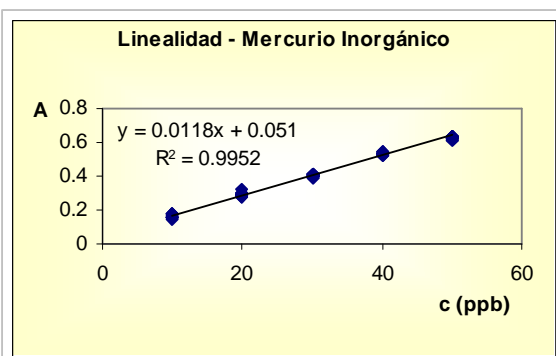


Fig. 3: Estudio de la linealidad para la determinación de mercurio inorgánico.

Tabla I: Resultados

Parámetros	Hg Total	Hg Inorgánico
LD ($\mu\text{g/L}$)	0,4	0,4
LC ($\mu\text{g/L}$)	1	1
% RSD (para la menor concentración)	7,6	7,3
% Recuperación	101,4	100,3
U (incertidumbre expandida)	16 %	15 %

Conclusiones

Especificidad: Para el tipo de muestra y en las condiciones experimentales establecidas por los procedimientos operativos, los métodos son específicos.

Linealidad: Buen ajuste de la regresión, y coeficiente de correlación dentro de los parámetros aceptados. Hg total entre 1 y 20 $\mu\text{g/L}$ (ppb) y Hg inorgánico entre 10 y 50 $\mu\text{g/L}$.

Precisión: Los %RSD son muy inferiores a los calculados a través de la fórmula de Horwitz en esos niveles de concentración, indicando una muy buena precisión.

Exactitud: Para determinarla se empleó un Material de Referencia Certificado del NIST: 1641d. El método no presenta un sesgo (bias) relevante, tal como lo demuestran los % de recuperación obtenidos.

Incertidumbre: Se empleó la guía LGC/VAM (Protocol for uncertainty evaluation data, 2000). La incertidumbre expandida para Hg total y Hg inorgánico es comparable. En ambos casos se calculó para los niveles más bajos del rango lineal.

Los procedimientos fueron acreditados por el United Kingdom Accreditation Service (UKAS).

Referencias

Este trabajo fue presentado en el II Congreso Argentino de Química Analítica. Córdoba. (2003).

Para mayor información contactarse con:
Liliana Valiente - valiente@inti.gov.ar