

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS DE MERCURIO METALICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
IGNACIO JAVIER SANTOS ROMO

324



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA
PROC. M-1 270
37

318



QUIMICA

Jurado Asignado :

PRESIDENTE : GUILLERMO HERNANDEZ ANGELES

VOCAL : ALBERTO OBREGON PEREZ

SECRETARIO : ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO

1er.SUPLENTE : EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ

2do.SUPLENTE : CARLOS ROMO MEDRANO

Sitio donde se desarrolló el tema :

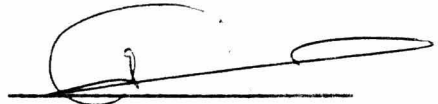
INSTITUTO DE GEOLOGIA (UNAM)

Sustentante:



IGNACIO JAVIER SANTOS ROMO

Asesor del Tema :



ALBERTO OBREGON PEREZ

A MIS PADRES

Sr. Ing. Quim. Ignacio Santos Rodriguez

Sra. María del Pilar R. de Santos

A MIS HERMANOS

Alfredo

Manuel

Pilar

AL HONORABLE JURADO

Profesores: Guillermo Hernández Angeles

Alberto Obregón Pérez

Alicia Benítez de Altamirano

Emilio Barragán Hernández

Carlos Romo Medrano

A MIS ESCUELAS

Instituto México

Centro Universitario México (CUM)

Facultad de Química

ANALISIS DE MERCURIO METALICO

| | | |
|-----|---|----|
| I | INTRODUCCION | 1 |
| II | GENERALIDADES DEL MERCURIO | |
| | Historia | 3 |
| | Propiedades Físicas | 4 |
| | Propiedades Químicas | 6 |
| | Análisis | 9 |
| | Ocurrencia y Economía | 11 |
| | Grados y Especificaciones | 13 |
| | Usos | 14 |
| | Toxicidad | 16 |
| III | ANALISIS DE TRAZAS EN MERCURIO METALICO | |
| | Introducción al análisis de trazas | 18 |
| | Métodos de extracción en análisis de trazas | 19 |
| | Perdidas y contaminación en análisis de trazas | 23 |
| | Métodos de extracción y análisis de trazas en mercurio metálico - | 24 |
| IV | PARTE EXPERIMENTAL - ANALISIS DE MERCURIO METALICO | |
| | Introducción | 29 |
| | Fundamentos sobre el método instrumental empleado | 30 |
| | Descripción de los métodos empleados | 32 |
| | Preparación de las soluciones estándar o tipo | 34 |
| | Parámetros de Operación | 35 |
| | Resultados | 36 |
| | Conclusiones | 44 |
| V | BIBLIOGRAFIA | 45 |

I I N T R O D U C C I O N

Los temas principales que se desarrollan en esta tesis son los siguientes: generalidades del mercurio, análisis de trazas en mercurio metálico, y parte experimental-análisis de mercurio metálico.

Generalidades del mercurio.- El objetivo de este tema es el de realizar un estudio de las características principales del mercurio, entre las cuales se encuentran: su historia; sus propiedades físicas y químicas más importantes; ocurrencia en la naturaleza así como los países más importantes en lo que se refiere a producción mundial; grados y especificaciones; aprovechamiento que tiene el mercurio en diferentes industrias; métodos de análisis; y toxicidad.

Análisis de trazas en mercurio metálico.-El objeto principal de este tema es el de realizar un estudio bibliográfico con respecto a los métodos de extracción y análisis de trazas en mercurio metálico, con el fin de poder determinar cualitativamente y cuantitativamente las principales impurezas que se encuentran en él, para que de esta manera se pueda determinar su pureza. Se incluye en este tema, una introducción al análisis de trazas así como los principales métodos de extracción utilizados en este tipo de análisis. Se nombran también las principales fuentes de pérdida y contaminación cuando se realiza un análisis de trazas.

Parte experimental-análisis de mercurio metálico.- en esta sección, se describe la investigación experimental que se realizó, así como los resultados que se obtuvieron de dicha investigación; se utilizó un método físico (volatilización del matriz), para el análisis de la pureza de mercurio metálico, y un método instrumental (espectrofotometría de absorción atómica), para el análisis de las impurezas presentes en el mercurio, empleando las técnicas de disolución de la muestra, precipitación de los elementos traza y volatilización del matriz. Con los datos cuantitativos de las impurezas en el mercurio, se obtuvo la pureza del mismo. Se incluye en esta sección las generalidades sobre el método instrumental empleado, preparación de las soluciones tipo, y parámetros de operación utilizados en el espectrofotómetro de absorción atómica.

II GENERALIDADES DEL MERCURIO

HISTORIA

PROPIEDADES FÍSICAS

PROPIEDADES QUÍMICAS

ANÁLISIS

OCURRENCIA Y ECONOMÍA

GRADOS Y ESPECIFICACIONES

USOS

TOXICIDAD

H I S T O R I A

El mercurio es conocido y usado desde hace más de 2,300 años. Dioscórides, médico griego del siglo I, usó el mercurio como unguento medicinal. De el siglo VI D.C. en adelante, los egipcios mencionan el mercurio, sus usos y preparaciones, así como sus amalgamas con estaño y cobre. Rhazes (852-932), Mesue (925-1015) y Avicenna (980-1037) usaron el unguento de mercurio y bicloruro de mercurio en tratamientos para varias enfermedades de la piel. Paracelsus (1493-1541) introdujo el mercurio en el tratamiento de sífilis. En 1557, Bartolomé de Medina inventó el proceso Patio para la recuperación de la plata por amalgamación.

La introducción del mercurio en la investigación científica ocurrió en 1643 con la invención del barómetro de Torricelli, el cual usó el mercurio para determinar la presión de la atmósfera. En 1720, Fahrenheit inventó el termómetro de mercurio y en 1799 Howard preparó fulminato de mercurio el cual usó como detonador para explosivos.

La primera extracción del cinabrio de las minas de Almadén, en la provincia de Ciudad Real, España, es probable que date del año 150 A.C. Después de 2,100 años de explotación, las minas de Almadén son todavía una fuente importante de abastecimiento para el futuro de este metal. Las reservas de mineral de Almadén, se cree son suficientes para otro siglo de explotación.

Las minas de Idria, que pertenecieron a Austria, Italia y actualmente a Yugoslavia, datan del año 1460 y siguen a las de Almadén en importancia histórica, y fueron por largo tiempo, las segundas en Europa, pero debido al empeoramiento de la calidad del mineral, fueron superadas por las minas de Monte Amiata, Italia en los primeros años del siglo actual.

En Perú, la producción se inició en la mina Santa Bárbara en 1566 y durante buena parte del S.XVII, superó a la producción de Almadén.

El competidor final de Almadén como productor más importante de mercurio en todo el mundo, fue la mina de Nueva Almadén, en California, Estados Unidos. En 1846 empezó a producir algo la mina, y la producción llegó a un máximo en 1865, pero la explotación continuó hasta 1925.

PROPIEDADES FISICAS

| | | |
|-------------------------------|-----------------------|----------------|
| Masa Atómica | 200.59 | |
| Número Atómico | 80 | |
| Distancia Atómica | 3.005 | Å° |
| Punto de Solidificación | -38.87 | °C |
| Punto de Ebullición | 356.9 | °C/760 mm |
| Densidad | 13.546 | g/ml a 20°C |
| Solubilidad en agua | 20-30 | µg/l |
| Tensión Superficial | 475 | dina/cm a 20°C |
| Angulo de Contacto | 128° | a 18°C |
| Resistencia Especifica | 95.8x10 ⁻⁶ | ohm/cm a 20°C |
| Viscosidad | 0.0155 | poise a 20°C |
| Conductividad Térmica | 0.022 | cal/seg/ml/°C |
| Coefficiente de Expansión | 1.82x10 ⁻⁴ | ml a 20°C |
| Capacidad Calorífica | 0.0334 | cal/g a 20°C |
| Calor Latente de Fusión | 2.82 | cal/g |
| Calor Latente de Vaporización | 65 | cal/g |
| Presión Crítica | 732 | atm |
| Temperatura Crítica | 1697 | °C |
| Presión de Vapor | 0.2729 | mm a 100°C |
| | 17.287 | mm a 200°C |
| | 246.8 | mm a 300°C |
| | 672.7 | mm a 350°C |

El mercurio es el único metal líquido a las temperaturas ordinarias.

Se solidifica a -38.87°C y hierve a 356.9°C .

Tiene color blanco de plata con un ligero matiz azulado.

Cuando el mercurio se solidifica, el metal se contrae y cristaliza en el sistema romboédrico.

Su tensión superficial es de 480.3 dinas/cm, no moja el vidrio, y forma un menisco invertido en un tubo capilar (La tensión superficial del agua es de 75.6 dinas/cm.)

Su uniforme coeficiente de expansión, alta tensión superficial y su inhabilidad para humedecer y adherirse al vidrio, lo hacen apto para que pueda usarse en barómetros, termómetros, etc.

Su alta conductividad térmica, ocasiona que el mercurio pueda ser usado como un agente refrigerante.

Su baja resistibilidad eléctrica, ocasiona que el mercurio pueda usarse en contactos eléctricos.

Su alta volatilidad es incomparable con respecto a los demás metales.

En el estado líquido, la distancia interatómica es de 3.005 \AA , en el estado sólido, esta distancia es ligeramente más pequeña.

El mercurio es el único elemento, junto con los gases raros, el cual forma vapor monoatómico a temperatura ambiente.

La solubilidad del mercurio en agua es de 20-30 $\mu\text{g}/\text{l}$ y es muy poco soluble en disolventes orgánicos, por ejemplo, la solubilidad del mercurio en benceno es de 2.0 mg/l a 20°C y en dioxano de 7 mg/l .

Existen 16 isótopos conocidos con un número de masa de 189 a 205. El isótopo con número de masa 194, tiene el periodo de vida más corto, y es de 0.40 segundos, en comparación con el isótopo 203, que tiene una vida media de 43.5 días.

Se han identificado no menos de 7 isótopos estables en el metal normal, con los siguientes números de masa y porcentajes: 196-0.15%, 198-10.1%, 199-17.0%, 200-20.3%, 201-13.2%, 202-29.6%, 204-6.7%.

PROPIEDADES QUIMICAS

El mercurio pertenece al grupo II b (Zn, Cd, Hg) y posee dos electrones 6s a capas d completas.

Su configuración electrónica es: $4f^{14}, 5d^{10}, 6s^2$

El mercurio forma compuestos en los cuales tiene un número de oxidación de 1+ (mercurio (I), Hg_2^{2+}) ó 2+ (mercurio (II), Hg^{2+}).

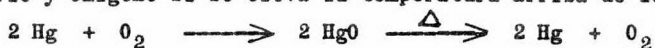
Los compuestos de mercurio (I) contienen el ión mercurio (I) diatómico $^+Hg-Hg^+$, y la tendencia del mercurio a formar enlace con el mismo, lo distingue de los otros metales del grupo II.

Se conoce entre los compuestos de mercurio (I): haluros, nitrato, perclorato, sulfato, clorato, bromato, yodato y acetato.

El ión mercurio (I) forma pocos complejos, debido a la poca tendencia del ión mercurio (I) a formar enlaces coordinados. El ión mercurio (II) forma complejos más estables con ligandos como CN^- , I^- , aminas y sulfuros de alquilo. Entre las sales de mercurio (II) que se disocian en solución acuosa, se encuentran el nitrato, sulfato y el perclorato, las soluciones acuosas deben ser acidificadas para evitar que se hidrolicen. Entre las sales de mercurio (II) que no se disocian en solución acuosa ó lo hacen parcialmente ó son insolubles en agua, se tienen el cianuro, oxalato, fosfato y el tiocianato.

A temperaturas ordinarias, el mercurio no es afectado por el aire, oxígeno, dióxido de carbono, óxido nitroso, nitrógeno, fósforo.

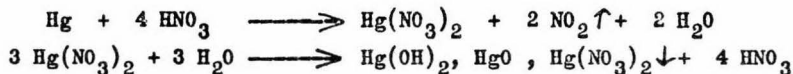
Cuando se calienta por largo tiempo en contacto con el aire o con oxígeno, se forma el óxido de mercurio (II) rojo, que se descompone en mercurio y oxígeno si se eleva la temperatura arriba de los $500^{\circ}C$.



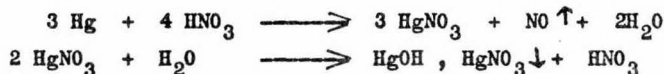
El Acido sulfúrico ataca al mercurio solamente cuando está caliente y concentrado, formando el sulfato de mercurio (II).



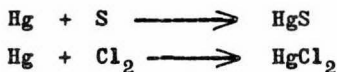
El mercurio se disuelve en exceso de HNO_3 concentrado y caliente formando el nitrato de mercurio (II), esta sal es soluble en HNO_3 en exceso, pero se hidroliza en agua a la temperatura ambiente con deposición de un nitrato básico complejo.



Cuando el mercurio es atacado por HNO_3 diluido, suele formarse la sal de mercurio (I) si el mercurio está en exceso ó si no se utiliza calor, la sal permanece soluble en HNO_3 diluido y frío, pero se hidroliza en el agua formando un nitrato básico insoluble.



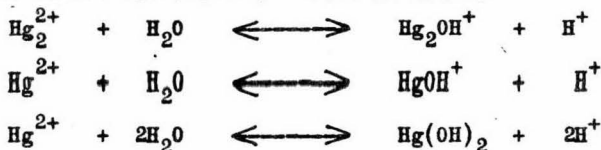
El azufre y los halógenos se combinan facilmente con el mercurio. El fluoruro de mercurio (I) es inestable frente al agua, hidrolizándose para dar el HF e hidróxido de mercurio (I). Los otros halógenos forman compuestos de mercurio (I) muy insolubles.



El amoniaco gaseoso conteniendo trazas de agua, ocasiona una de las más peligrosas reacciones con mercurio líquido. A una atmósfera de presión, se forma un explosivo inestable: $(\text{Hg}_2\text{N})\text{O}(\text{NH}_3)_x$

Con los metales alcalinos el mercurio reacciona exotérmicamente y en presencia de aire, produciendo flama. Con sodio se han sintetizado - compuestos como: NaHg_4 NaHg_2 Na_3Hg_2 Na_3Hg y además se han sintetizado compuestos como: Hg_2K Hg_2NaK Hg_3Sb_2 HgBi_2 Hg_5Sr_2 Hg_5Ca Hg_4Cs Hg_{11}Rb

Varias hidrólisis de iones mercurio han sido determinadas, pero ninguno de sus hidróxidos han sido aislados.



Si se bombardea el mercurio con neutrones, se producen isótopos radioactivos de oro, y si se hace reaccionar con partículas alfa, se produce platino, cuando el oro interacciona con neutrones, se forma el mercurio. $Au^{197} + \text{neutrones} \longrightarrow Hg^{198} + \text{partículas alfa}$

Electroquímicamente, el mercurio es relativamente noble, como lo indican sus potenciales de electrodo. El mercurio es propenso a formar aleaciones llamadas amalgamas con casi todos los metales y unido esto - con su alto voltaje arriba del hidrógeno (mayor de 1 volt), hacen posible la electrodeposición en un cátodo de mercurio de muchos metales.

Los únicos metales que tienen poca tendencia a formar amalgamas con mercurio son hierro, niobio, vanadio, molibdeno, tantalio y tungsteno.

El mercurio forma numerosos compuestos organometálicos que se caracterizan por ser estables frente al agua y el aire. La alta estabilidad se debe a la poca afinidad que existe entre el mercurio y el oxígeno. La estabilidad de los compuestos de mercurio no indica necesariamente la existencia de fuerzas de enlace muy grandes, sino por el contrario, los enlaces son bastante débiles.

Reacciones de algunos compuestos de mercurio:

Cuando se añade hidróxido de sodio a una solución de nitrato de mercurio(I), precipita el óxido de mercurio (I) negro, el cual es inestable y se descompone con la luz ó calor de $100^{\circ}C$.

Una mezcla de sulfato de mercurio (II), mercurio y cloruro de sodio precipitará el cloruro de mercurio (I).

El ácido clorhídrico en una solución de nitrato de mercurio (I), formará el precipitado de cloruro de mercurio (I).

Para formar el óxido de mercurio (II) rojo, se descompone el nitrato de mercurio (II) mediante un calentamiento cuidadoso.

Cuando se agrega hidróxido de sodio a una sal de mercurio (II), se forma óxido de mercurio (II) amarillo, insoluble en agua, pero soluble en ácidos.

Cuando se disuelve mercurio en HNO_3 y se añade alcohol a la sol., se obtiene un precipitado blanco de fulminato de mercurio (II) $Hg(ONC)_2$.

Cuando se introduce ácido sulfhídrico en una solución de sal de mercurio (II), precipita el sulfuro de mercurio (II) negro.

A N A L I S I S

Entre los métodos más utilizados para el análisis de mercurio, se tienen: gravimétricos (precipitación, amalgamación, electrólisis). volumétricos (método Seamons). Colorimétricos (método de la ditizona). e instrumentales (absorción atómica, rayos X, ultravioleta, radioquímicos y activación de neutrones).

- Determinación de mercurio por precipitación con sulfuro de amonio. El elemento es precipitado con sulfuro de amonio como sulfuro de mercurio, el precipitado es disuelto en hidróxido de sodio y nuevamente precipitado con nitrato de amonio como sulfuro de mercurio. La solución, si está ácida, se neutraliza con carbonato de sodio, y se le agrega sulfuro de amonio e hidróxido de sodio hasta que por ebullición del líquido, éste aparezca completamente claro. A continuación se trata la solución con nitrato de amonio y se calienta hasta que no se perciba olor a amoníaco. En estas condiciones se forma el sulfuro de mercurio, el cual se filtra y se lava. Si el precipitado tiene azufre como impurezas, puede lavarse éste con sulfuro de carbono. Al tratar la solución que contiene mercurio con sulfuro de amonio y con hidróxido de sodio, se forma HgS_2Na_2 .

- Determinación de mercurio por el método de amalgamación. Este método para determinar mercurio en minerales está basado en la destilación del metal de el material seco, reduciendo el material si es necesario con limaduras de hierro, y colectando el metal en una lámina de oro ó plata, se utiliza para esto el aparato de Whitton. Cantidades no mayores de 0.1 g de mercurio deben estar presentes en el material por analizar. La muestra se pesa y se coloca en un crisol y se le agregan de 5-10 g de limaduras de hierro. La hoja de plata se pesa y se coloca entre el crisol y el refrigerante. El crisol se calienta gradualmente con una pequeña flama, teniendo cuidado de no sobrecalentar, durante 30 min. Se saca la placa, se sumerge en alcohol, posteriormente se seca en un de secador. El incremento de peso de la lamina es debida al Hg metálico.

- Determinación de mercurio por electrólisis.

El mercurio se deposita rápidamente como metal en soluciones ligeramente ácidas de sus sales. La solución neutra ó ligeramente ácida de sales de mercurio (I) ó (II), se diluyen con agua y 3 ml de HNO_3 . La solución es electrolizada con una corriente de 0.5 a 0.1 ampere y una e.m.f. de 3.5 a 5 volts. Se puede utilizar un cátodo de platino. Un gramo de mercurio se deposita en 15 horas. El metal se lava con agua y alcohol, y el cátodo se coloca en un desecador para poderlo pesar posteriormente. El incremento en peso de el cátodo, se debe al mercurio metálico.

- Método de Seamons para determinar mercurio.

La muestra se disuelve en ácido, con posterior neutralización utilizando hidróxido de amonio, posterior acidificación con HNO_3 y titulación con solución de ioduro de potasio, utilizando como indicador una solución de almidón.

- Determinación de mercurio por el método de la ditizona.

La base de éste método es la formación de color naranja ó amarillo de los compuestos de mercurio (II) con ditizona a pH 1-2. El complejo formado es insoluble en agua, soluble en CCl_4 y CHCl_3 . Concentraciones moderadas de cloruros interfieren, por lo que se emplea H_2SO_4 para acidificar. Materia orgánica interfiere y debe ser eliminada.

- Determinación de mercurio por métodos Instrumentales.

Se han empleado muchas técnicas instrumentales para la determinación de bajas concentraciones de mercurio, entre ellas: absorción atómica, rayos X, ultravioleta, activación de neutrones e intercambio de isótopos radioquímicos. Un método muy utilizado en absorción atómica consiste en la digestión de la muestra con oxidantes (H_2O_2 y KMnO_4), adición de una solución de cloruro de sodio-hidroxilamina para reducir cualquier exceso de oxidante el cual mantiene el mercurio como Hg (II), siguiendo con la medición de la concentración a 2537 A° . El más nuevo y sensitivo método para determinar mercurio es el de activación de neutrones. .5 g de muestra se irradia por 3 días en un flujo térmico de 10^{12} neut/sq/cm/seg.

O C U R R E N C I A Y E C O N O M I A

Existen pocos minerales de mercurio, pocos de ellos tienen importancia comercial, ya que casi toda la producción mundial de mercurio - procede del cinabrio (sulfuro de mercurio HgS). A veces, se encuentran pequeñas cantidades de mercurio nativo asociados con el cinabrio. Existe también el mineral llamado metacinabrio, sulfuro en el cual una parte - del mercurio ha sido reemplazado por el hierro ó el zinc. Se han encontrado amalgamas nativas de oro y plata, y minerales de mercurio como la livingstonita ($\text{HgS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$), tiemanita (HgSe), coloradita (HgTe) y calomel (HgCl).

El cinabrio suele ser de color escarlata ó bermellón, pero a veces tiene un color pardo rojizo casi negro. Se descompone fácilmente por el calor y el mercurio se desprende en forma de vapor a medida que se oxida el azufre.

El mercurio se encuentra ampliamente distribuido en cantidades trazas en la corteza terrestre, estimándose que existe de $1-30 \times 10^{-6}\%$ en peso. En los alimentos tales como leche, pescado, aceite de oliva etc, se han encontrado también estas mismas cantidades. La uña del dedo y el pelo de la cabeza contienen 1×10^{-4} y $2 \times 10^{-4}\%$ en peso respectivamente. La concentración de mercurio en agua de mar es de 0.00003 mg/l , y en todo el oceano de $4-6 \times 10^6 \text{ Ton}$.

El mercurio se obtiene del mineral (cinabrio) mediante un proceso de tostación en presencia de aire, el vapor de mercurio es fácilmente - condensado. La tostación se realiza a 600°C .

En el tratamiento del cinabrio, se han empleado diversos tipos de hornos, entre los cuales se encuentran: hornos de tostación directa, - hornos de tostación indirecta, hornos verticales, hornos rotatorios, y hornos de varias soleras.

Se ha calculado que se pueden extraer de 3-5 kg de mercurio por cada 1000 kg de mineral, y se han encontrado minerales de cinabrio que contienen 50% 20% 6% 3% .8% .3% en peso de mercurio.

- Países productores de mercurio en el mundo en 1970
(en Frascos, 1 Frasco=76 lb. = 34.5 Kg.)

| País | 1970 |
|-----------------|-------------|
| España | 6 4 , 4 0 6 |
| Italia | 4 8 , 7 3 3 |
| Unión Soviética | 4 7 , 0 0 0 |
| Estados Unidos | 2 9 , 3 6 0 |
| México | 2 2 , 5 0 0 |
| China | 2 0 , 0 0 0 |
| Canada | 2 0 , 0 0 0 |
| Yugoslavia | 1 4 , 3 3 0 |
| Japón | 5 , 5 9 9 |
| Turquía | 4 , 8 0 0 |
| Filipinas | 3 , 4 7 8 |
| Colombia | 3 , 3 6 0 |

El mercurio es vendido en botellas de hierro conocidas como "frascos" los cuales contienen 76 lb. ó sea 34.5 Kg cada uno. El precio medio en Nueva York durante los años de 1900-1950 fue de 94.8 dolares el frasco, el precio mínimo durante éste periodo fue de 39.0 dólares el frasco en 1916. El precio máximo durante la segunda guerra mundial fue de 202.52 dólares en enero de 1942.

España, Italia y Estados Unidos, han producido más del 80% de la cantidad total de mercurio producido en todo el mundo

Actualmente, el mercurio tiene un costo aproximadamente de 165 dólares el frasco.

GRADOS Y ESPECIFICACIONES

Mercurio virgen de primera (Prime virgin mercury), es un término empleado para designar el mercurio tal como sale de la mina. El mercurio virgen, tiene impurezas de 1 ppm, y no obstante es el mercurio más impuro, puede ser clasificado como de alta calidad.

El mercurio tiene tal alta densidad, que siempre todas las impurezas, incluyendo amalgamas, serán más ligeras y flotarán en la superficie, produciendo estas impurezas una superficie opaca, rugosa y negra debida a los óxidos de los metales disueltos.

Existen varias pruebas para determinar la calidad del mercurio:

La prueba de Wichers, consiste en colocar una gota de mercurio en una cápsula y en hacer girar la gota alrededor de ella, si el mercurio no deja residuo, éste será puro, se tomará en cuenta que los metales nobles no causan suciedad en el mercurio.

La American Chemical Society (ACS) indica que si 20 g de mercurio son lentamente evaporados, y el mercurio conserva una superficie limpia y brillante y no produce óxidos negros de los metales bases, el mercurio será puro.

La United States Pharmacopea (USP) dice que se 5 g de mercurio en 5 ml de HNO_3 c. y 3 ml de agua son evaporados en un baño de agua y el residuo pesado, éste debe pesar menos del 0.01% del peso original de Hg.

La American Dental Association (ADA) especifica que si 10-15 g de mercurio son evaporados, el residuo debe ser menor que el 0.02% del peso original de mercurio, para que éste pueda considerarse puro.

Las calidades para mercurio son: USP para mercurio de uso industrial, ACS para reactivos y ADA para mercurio tridestilado.

Se obtiene mercurio de alta pureza combinando procesos físicos y químicos. La U.S. National Bureau of Standards, utiliza la siguiente técnica: La suciedad contenida en el mercurio es removida por filtración en filtros de vidrio, y los metales base son eliminados por agitación e introducción de aire en el mercurio durante 14 horas, siguiendo con lavado con ácido nítrico diluido. El mercurio es destilado a presión reducida en presencia de aire, filtrado através de papel filtro, y destilado a alto vacío. El mercurio de alta pureza es almacenado en botellas de vidrio limpias.

U S O S

Se dice que el mercurio es el metal de mil usos, y tiene a.) Usos permanentes en los que el metal es de uso continuo sin pérdida. b.) Usos con desperdicio, en los que el metal tiene pérdidas por fugas, absorción ó pérdidas químicas. c.) Usos efímeros en los cuales el metal se pierde completamente. Todos los usos del mercurio se derivan del metal y no del mineral.

-Mercurio consumido en Estados Unidos en 1968 (Frascos, 76 lb.)

| | |
|------------------------------|----------|
| Preparaciones electrolíticas | 10 , 987 |
| Aparatos eléctricos | 9 , 271 |
| Otros | 5 , 829 |
| Bidestilado | 5 , 203 |
| Pinturas antiincrustantes | 4 , 424 |
| Agricultura | 3 , 069 |
| Catálisis | 2 , 077 |
| Industrial | 2 , 067 |
| Farmacéuticos | 1 , 479 |
| Laboratorios | 837 |
| Preparaciones dentales | 803 |
| Papel | 334 |
| Amalgamación | 320 |

En agricultura.- el mercurio se utiliza para la fabricación de fungicidas líquidos para frutas. Los compuestos de fenilmercurio son usados como fungicidas y bactericidas en la industria textil. Las sales de alquimercurio se utilizan como fungicidas para semillas, algodón, avena, sorgo.

En amalgamas.- Con excepción del fierro, todos los demás metales, pueden ser amalgamados con mercurio. Amalgamas de sodio y potasio son utilizadas como agentes reductores. El mercurio se utiliza como cátodo en celdas electrolíticas para la obtención de cloro e hidróxido de sodio.

En catalizadores.- Los cloruros, óxidos, sulfatos, acetatos y fosfatos de mercurio son buenos catalizadores para muchas reacciones químicas.

En aparatos eléctricos.- Es donde se utiliza principalmente el mercurio, en donde su estabilidad, fluidéz, alta gravedad específica y conductividad eléctrica son únicas. El mercurio se utiliza en lámparas de mercurio de baja presión o fluorescentes y de alta presión usadas en alumbrado público. Estas lámparas son utilizadas también en fotocopiado, proyección de películas, fotografía, y esterilización del agua. El mercurio también se utiliza en osciloscopios, contactos, computadoras, etc.

En usos varios.- El mercurio se utiliza principalmente en termómetros y barómetros.

En compuestos orgánicos e inorgánicos.- El uso del mercurio es el que sigue en importancia después del magnesio. Tiene usos considerables en medicamentos y antisépticos.

Compuesto.-

| | | |
|-------------------------------|-------------------------|--------------------|
| Acetato de mercurio (I) | $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ | reactivo |
| Acetato de mercurio (II) | $Hg(C_2H_3O_2)_2$ | reactivo |
| Bromuro de mercurio (II) | $HgBr_2$ | medicina |
| Carbonato de mercurio (I) | Hg_2CO_3 | inestable |
| Cianuro de mercurio (II) | $Hg(CN)_2$ | antiséptico |
| Cloruro de mercurio (I) | $HgCl$ | antiséptico |
| Cloruro de mercurio (II) | $HgCl_2$ | antiséptico |
| Cloruro de mercuriamoniaco | $ClHgNH_2$ | antiséptico |
| Cloruro de fenilmercurio (II) | C_6H_5HgCl | fungicida |
| Formiato de mercurio (I) | $Hg_2(CHO_2)_2$ | inestable |
| Fulminato de mercurio (II) | $Hg(ONC)_2$ | explosivo |
| Nitrato de mercurio (I) | $Hg_2(NO_3)_2$ | reactivo |
| Nitrato de mercurio (II) | $Hg(NO_3)_2$ | reactivo |
| Oxicianuro de mercurio (II) | $Hg(CN)_2 \cdot HgO$ | explosivo |
| Oleato de mercurio (II) | $Hg(C_{18}H_{33}O_2)_2$ | antiséptico |
| Oxido de mercurio (II) | HgO | pintura, reactivo |
| Sulfato de mercurio (I) | Hg_2SO_4 | pilas |
| Sulfato de mercurio (II) | $HgSO_4$ | catalizador |
| Sulfuro de mercurio (I) | Hg_2S | ----- |
| Sulfuro de mercurio (II) | HgS | pigmentos |
| Salicilato de mercurio (II) | $C_7H_4HgO_3$ | antisifilítico |
| Yoduro de mercurio (II) | HgI_2 | medicina, reactivo |

T O X I C I D A D

La absorción de vapores o polvos mercuriales por el cuerpo humano se conoce como nociva desde hace bastantes siglos. En la actualidad, el envenenamiento con mercurio tiene por lo general dos causas: descuidos en el trabajo ó falta de información sobre el peligro que representa el mercurio.

Para el manejo de mercurio y sus compuestos, es necesario utilizar equipo de protección como impermeables, guantes, protectores de ojos, y respiradores con absorbentes especiales. Estas precauciones son necesarias para prevenir la inhalación, ingestión y absorción de mercurio.

En California, el límite tolerado es de 0.15 mg/m^3 . La absorción de mercurio se realiza por la vía respiratoria, piel y vía gastrointestinal. Si hubiera una exposición de aire que contiene 0.1 mg de Hg/m^3 , esta cantidad sería excretada en 24 horas por la orina, heces, lágrimas y saliva. El organismo humano es capaz de absorber y excretar en algunos casos, cantidades tan altas como 2 mg/día sin presentar ningún síntoma de intoxicación.

Los compuestos fenilmercuriales son considerados mucho menos tóxicos que los derivados alquílicos y pueden ser comparados con los com — puestos mercúricos inorgánicos.

La toxicidad por inhalación de vapor de mercurio provoca carraspera, temblores, malestares abdominales y otros síntomas acompañados con excreción de mercurio en la orina ($300-1200 \text{ µg/24 hr.}$), se ha demostrado también que altas concentraciones de mercurio en el aire daña los tejidos pulmonares.

El mercurio en el cuerpo tiene alta afinidad por grupos sulphi — drilos, iones cloruro y aminos, y esto ocasiona que el mercurio inhiba la ureasa, invertasa y otras enzimas que contienen grupos SH, el mercurio puede bloquear la vía metabólica de la glucosa.

Los antidotos empleados provocan la quelatación del metal para que este sea inactivado y excretado, entre estos tenemos: N-acetilfenilcilamina, el 2,3 dimercaptopropanol (BAL), y ácido etilendiaminotetraacético.

III ANALISIS DE TRAZAS EN MERCURIO METALICO

INTRODUCCION AL ANALISIS DE TRAZAS

METODOS DE EXTRACCION EN ANALISIS DE TRAZAS

PERDIDAS Y CONTAMINACION EN ANALISIS DE TRAZAS

METODOS DE EXTRACCION Y ANALISIS DE TRAZAS EN MERCURIO METALICO

INTRODUCCION AL ANALISIS DE TRAZAS

En análisis de trazas, los elementos traza que van a ser determinados, se encuentran en la matriz, el cual es el constituyente principal de la muestra. Generalmente las concentraciones de los elementos traza en la matriz está dada en partes por millón.

El material matriz puede ser un material inorgánico (metales, compuestos, agua, minerales), así como materiales orgánicos y biológicos.

Si la matriz no interfiere en la determinación de los elementos traza, y si la concentración de estos es lo suficientemente alta, la matriz será un medio apropiado para la determinación. En muchos casos, la matriz interfiere en la determinación, y es necesario separar los elementos traza de la matriz para que puedan ser determinados, a estas separaciones se les llama preconcentraciones.

En el análisis de trazas, se requiere algunas veces la separación de un elemento de los demás, esto se hace cuando existe interferencia entre el elemento por determinar y los demás presentes.

Las principales consideraciones que se deben tomar en cuenta para seleccionar y evaluar los métodos de separación en análisis de trazas, son:

- Método para la determinación, después de efectuar la separación.
- Número de elementos traza presentes.
- Concentración de los elementos traza
- Contaminación
- Tamaño de la muestra
- Número de muestras
- Complejidad de las técnicas
- Tiempo requerido para la separación
- Trabajo y costo

Entre los métodos de separación más comunmente usados en el análisis de trazas, se tienen: volatilización, extracción, precipitación, electrodeposición, e intercambio iónico.

MÉTODOS DE EXTRACCIÓN EN ANÁLISIS DE TRAZAS

— Volatilización

En este método, la matriz ó los elementos traza son volatilizados, y lo más importante de este tipo de separaciones es la gran diferencia en volatilidad entre los componentes que van a ser volatilizados y aquellos que permanecerán en el residuo, esto es un factor importante en el caso de la volatilización de la matriz, para que los elementos traza no se pierdan con este. La matriz ó los elementos traza son convertidos en muchas ocasiones en compuestos químicos favorables para facilitar la volatilización.

La recuperación de los elementos traza cuando son volatilizados, es difícil debido a la absorción de estos en los materiales ó en los aparatos usados, además de la imperfecta conversión de las trazas en formas volátiles, así como la baja difusión de los elementos traza a través de la muestra sólida.

Cuando se volatiliza la matriz, los elementos traza permanecerán cuantitativamente en el residuo, sin embargo pueden ocurrir pérdidas por la volatilización parcial de los elementos traza y por la adsorción de estos en las paredes del recipiente.

— Electrodeposición

La deposición de iones metálicos en solución, sobre electrodos de metal por medio de electrólisis, es un método de separación en análisis de trazas. El comportamiento de la electrodeposición de un elemento, depende de la composición de el electrólito, material y forma de los electrodos, potencial aplicado y otras condiciones experimentales.

La electrólisis con cátodo de mercurio tiene una amplia aplicación en análisis de trazas y utiliza como ánodo (platino ó aleación platino-iridio),; los electrólitos más utilizados son soluciones diluídas de ácido sulfúrico ó ácido perclórico.

En la celda para electrólisis con cátodo de mercurio, los elementos traza son depositados en el cátodo en pocas horas, dejando el elemento matriz en el electrólito.

Después de la electrólisis, se toma la amalgama resultante, y los elementos traza son separados de el mercurio para ser analizados por - cualquiera de los dos métodos siguientes:

Uno es la evaporación del mercurio, en el cual los elementos traza quedan en el residuo, pero existe el peligro de pérdida de metales de bajo punto de ebullición como el Cadmio.

Otro método es la técnica llamada "ánodic stripping" en la cual, se efectúa una disolución electrolítica de los elementos traza de la amalgama, usando ésta como un ánodo, los elementos que quedan en el mercurio después de efectuar esta técnica, pueden ser separados por eva-poración de el mercurio.

— Cambiador Ionico

Un cambiador ionico es un material sólido, insoluble, pero permeable, generalmente un polímero orgánico ó inorgánico con cargas positivas ó negativas. Para mantener una neutralidad eléctrica, existe dentro de el cambiador, iones móviles de carga opuesta, los cuales pueden ser reemplazados por otros de la misma carga. El cambiador se llama catiónico ó aniónico, dependiendo de la carga ó de los iones móviles.

La operación de la columna, consta de tres etapas: Adsorción, - Lavado y Elución.

En la etapa de adsorción, la solución muestra se introduce en la parte superior de la columna, la cual ha sido empacada con el cambiador ionico. Los iones de la misma carga que el cambiador, serán adsorbidos por el ion móvil por medio de intercambio ionico, los iones cargados opuestamente, así como especies químicas sin carga no se adsorben en el cambiador y pasan através de la columna.

En la etapa de lavado, se pasa por la columna una solución apropiada para remover el material que no se adsorbió en la columna.

En la etapa de elución, eluyentes conteniendo ácidos, alkalis, ó agentes acomplejantes se pasan através de la columna para desorber los iones adsorbidos en la columna.

Cuando los elementos traza son adsorbidos en la columna, éstos son eluidos con una pequeña cantidad de eluyente. Cuando el matriz es adsorbido en el cambiador, puede haber saturación de éste, y se necesitará una gran cantidad de cambiador ionico.

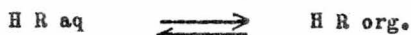
— Extracción Líquido-Líquido

La extracción de los elementos en solución acuosa, se efectúa con un solvente orgánico (eter, cloroformo, tetracloruro de carbono)., siendo importante para que la extracción del elemento pueda efectuarse, la formación de un complejo extraíble con solventes orgánicos.

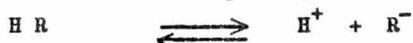
Entre los reactivos orgánicos quelantes más utilizados, se tienen: ditizona, dietil-ditiocarbamato de sodio, tenciltrifluoroacetona, dimetil glioxima.

La extracción de un metal utilizando un agente quelante débilmente ácido (ditizona) en solución acuosa, con un solvente orgánico, se efectúa como sigue:

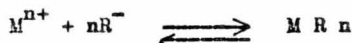
a) Distribución del agente quelante HR entre las dos fases



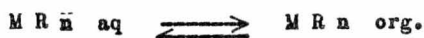
b) Disociación del agente quelante en fase acuosa



c) Reacción del R^- y el ion metálico M^+ en la fase acuosa (formación del quelato extraíble MR_n)



d) Distribución de MR_n entre las dos fases



La distribución dependerá del reactivo empleado, concentración del mismo, solvente orgánico y pH de la solución acuosa, estas condiciones, quedan establecidas por medio de la experimentación.

La muestra en solución acuosa y el solvente orgánico, se colocan en un embudo de separación, y se agitan manual ó mecánicamente, posteriormente se espera a que las capas se separen. Si los elementos están en el solvente orgánico, se emplea cualquiera de los dos métodos siguientes para separarlos de éste.

Uno de ellos es la evaporación del solvente y destrucción del complejo orgánico residual con ácidos oxidantes y otro es la extracción de los elementos con una solución acuosa conteniendo ácidos u otros reactivos.

— Precipitación

En este método, el elemento traza ó el elemento matriz son precipitados. Después de efectuar la precipitación, el precipitado se separa de la solución madre por filtración, sedimentación y en algunos casos utilizando centrifugación.

Puesto que los elementos traza están presentes por lo general en bajas concentraciones, es muy difícil separarlos por la simple técnica de precipitación usada en gravimetría. Por lo tanto, los elementos traza son coprecipitados con pequeñas cantidades de otros precipitados, a los cuales se les llama colectores ó precipitado acumulador, la coprecipitación se realiza por medio de mecanismos como adsorción, oclusión, ó formación de cristales.

Existen también reactivos orgánicos los cuales forman complejos insolubles en agua con varios metales y son ampliamente usados como precipitantes.

Cuando se desea precipitar el elemento matriz, se utilizan las técnicas convencionales de precipitación. Se debe tener precaución para prevenir la coprecipitación de los elementos traza, y por lo tanto se utiliza en algunas ocasiones doble ó triple precipitación, para reducir la pérdida de los elementos traza.

PERDIDAS Y CONTAMINACION EN ANALISIS DE TRAZAS

Las pérdidas y contaminación, son problemas muy importantes en el análisis de trazas, estos problemas se deben a que existe un gran número de fuentes de pérdida y contaminación, desde que se realiza el muestreo, hasta que se efectúa la determinación.

Contaminación por reactivos .-- Las impurezas presentes en el agua y en los reactivos utilizados, son una fuente de contaminación, ya que los reactivos se usan en grandes cantidades comparado con la muestra que se va a analizar. Reactivos de alta pureza se pueden obtener comercialmente y algunos pueden purificarse fácilmente en el laboratorio. Entre las precauciones y medidas que deben tomarse para reducir la contaminación debida a los reactivos, se tienen: selección de reactivos de alta pureza comercial, purificación de reactivos en el laboratorio, almacenaje de reactivos en lugares limpios, uso de mínimas cantidades de reactivos, y evitar el almacenaje prolongado de reactivos.

Pérdidas y contaminación debida a los materiales de laboratorio.-- Existen elementos químicos que se absorben ó se adhieren en la superficie de los materiales. Altas temperaturas, altas presiones y periodos largos de contacto, pueden incrementar la corrosión de los materiales y la adhesión de los elementos en la superficie. Entre los materiales más utilizados se tienen: polietileno, teflón, platino, porcelana, vidrio, acero, etc. pero debe recordarse que estos materiales pueden contener impurezas. Se recomienda para la limpieza de los materiales en el laboratorio, una mezcla 1-1 de H_2SO_4 y HNO_3 , en lugar de solución de ácido crómico, puesto que permanecen cantidades apreciables de cromo en la superficie de los materiales.

Contaminación por la atmósfera .-- La atmósfera de los laboratorios contiene gases, vapores y polvo, los cuales ocasionan contaminación. Los reactivos, aparatos, personal y todo lo que se encuentra en el laboratorio, son fuentes de contaminación de la atmósfera de el laboratorio. Para reducir esta contaminación, se recomienda: un lugar especial para el análisis de trazas con una ventilación adecuada y un lugar fuera del laboratorio para el almacenaje de los reactivos y de los materiales.

MÉTODOS DE EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE TRAZAS EN MERCURIO METÁLICO

Análisis de trazas en mercurio por extracción.

Se agrega a la muestra de mercurio una solución de NH_4I en HNO_3 diluido y HgI_2 y se efectúa la extracción con ciclohexanona ó con iso-BuCOMe. Los iones metálicos se determinan espectrofotométricamente en el extracto acuoso y el 99.9999 % de mercurio es eliminado por extracción con ciclohexanona de la solución de yoduro, quedando en el extracto acuoso las impurezas metálicas. Por este método se determina: Fe, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd, Zn, y Bi en concentraciones de 10^{-5} - 10^{-6} %.

Aparato para análisis de mercurio metálico.

10-15 g de mercurio, se evaporan en un crisol de porcelana a una temperatura menor que el punto de ebullición del mercurio, el crisol - después de evaporado el mercurio, contendrá el residuo no volátil ó trazas, las cuales pueden determinarse por absorción atómica.

El aparato (ver Figura #1) es de vidrio resistente al calor, fácil de armar y desarmar. El crisol pre-pesado (A), conteniendo una muestra de mercurio de peso conocido, se coloca en el armazón de hilo metálico (B). La plataforma de hilo de acero inoxidable (C), se utiliza para controlar la posición del crisol. El matraz colector (D), es un anexo al frasco de volatilización (E). La unidad se conecta a una bomba de vacío a través de una trampa (F). La muestra se calienta con una parrilla eléctrica, la cual tiene un regulador de voltaje variable. Un protector de asbesto (G) se encuentra colocado en la parrilla, de tal manera que el calentamiento ocurra en el área del crisol. Los vapores de mercurio se condensan en el cuello y a los lados del frasco de volatilización y a la vez llegan a el condensador superior. El mercurio condensado, desciende y pasa a través del tubo inclinado, colectándose en el matraz (D). Cuando se termina la vaporización, se apaga el vacío, la parrilla, y la unidad se deja enfriar a temperatura ambiente. Por este procedimiento se puede determinar la pureza del mercurio, y los elementos traza que se encuentran presentes en el mercurio.

Tridestilación de mercurio.

Para producir mercurio de alta pureza, es necesario seguir las 3 etapas siguientes: etapa 1.- las partículas grandes ó material insoluble en el mercurio, son eliminadas por filtración através de un embudo en el cual se coloca papel filtro, piel, paño, seda, filtro de vidrio o gamuza, todos estos han sido usados para una filtración preliminar. La etapa 2.- el mercurio después de pasar por la etapa 1, se pasa a un compartimiento en el cual se le burbujea aire, con el fin de oxidar los metales base, los cuales son eliminados con una segunda filtración similar a la efectuada en la etapa 1. Otro método es la agitación del mercurio en solución diluida de HNO_3 con aire, o la utilización de una torre que contiene solución de HNO_3 al 10%, dejando que el mercurio gotee através de la solución. La etapa 3.- es la tridestilación del mercurio con un calentamiento de 200°C en cada calentador, y manteniendo una presión de 20 mm bajo estas condiciones se pasa aire en los calentadores para oxidar los vapores de metales base en la primera destilación. Si existe oro ó platino, se necesitarán dos destilaciones, y si existe plata, se necesitarán tres destilaciones.

Columna para purificación de mercurio

El aparato consta de un tubo largo de (34 mm de diámetro) y un tubo corto de (30 mm de diámetro), los cuales están unidos por un tubo de vidrio de diámetro pequeño. En el tubo grande existe una conexión de vacío en la parte superior. El tubo chico tiene un filtro de vidrio. En el tubo grande se coloca el mercurio y una solución acuosa de ácido. Por disminución de la presión en la parte superior del tubo, el aire pasa através del tubo pequeño e inyecta una pequeña porción de mercurio, (cerca de 2 ml) a la solución. El mercurio se purifica por la dispersión con aire del mercurio, pasándolo através de la solución. Se pueden purificar 75 ml de mercurio/hora y los elementos traza pueden analizarse por espectrofotometría de absorción atómica.

Limpieza de mercurio

Se coloca el mercurio en un frasco de succión de vidrio grueso, y se cubre con HNO_3 5M y utilizando una bomba de agua ó aspirador, se hace pasar aire através del mercurio y ácido por algunas horas. Se vacía el ácido el cual tiene las impurezas listas para ser analizadas.

Determinación de trazas en mercurio.

100 g de mercurio se disuelven en HNO_3 al 65%. El mercurio se reduce con ácido acético, y así los elementos traza más electropositivos que el hidrógeno estarán en la solución. Zn, Cd, Pb, y Cu se determinan voltamétricamente y Fe por método fotométrico, los límites de detección son de 10^{-6} a 10^{-7} %. Zn, Cd, Pb, Cu, Mn, Co, Ni y Bi pueden determinarse fotométricamente en concentraciones de 10^{-5} a 10^{-3} %. El método es rápido para usos de rutina. Cuatro análisis pueden realizarse en 9 horas. El método requiere pocos reactivos y aparatos, con lo cual se reduce la posibilidad de introducción de contaminantes.

Separación de trazas en mercurio por electrólisis.

El mercurio se coloca en una celda electrolítica de tal manera que la disolución de los elementos traza de el mercurio, se efectúa utilizando el mercurio como un ánodo con un potencial controlado (0.1-0.5 V). Zn, Cd, Pb, Cu en mercurio pueden ser determinados por Absorción atómica.

Determinación de trazas en mercurio por espectrometría de masas, utilizando una fuente ionica de chispa.

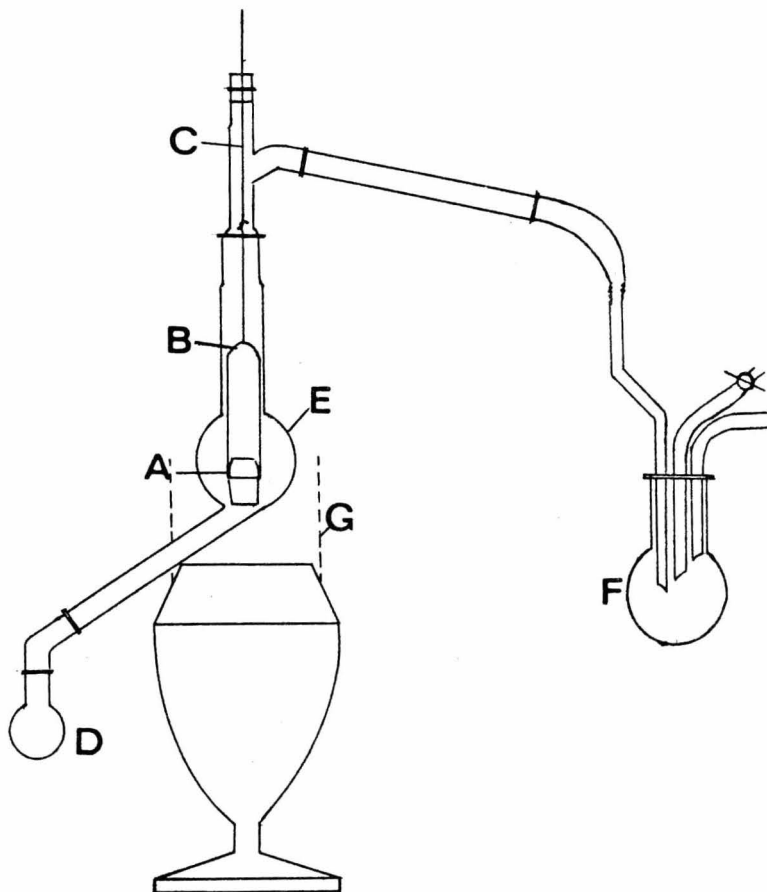
Se utiliza un espectrómetro de masas de doble enfoque, el cual tiene un sistema de enfriamiento en la parte superior de la fuente ionica y de la muestra, la cual está colocada en un crisol de grafito de alta pureza, el cual puede ser enfriado a -130°C en menos de 30 min. utilizando nitrógeno líquido. Los espectros se interpretan visualmente. Se analizaron Bi, Cd, Zn, Cu, Fe, Mn en una muestra de mercurio de alta pureza.

Control polarográfico de la pureza de mercurio.

Se estudió la determinación oscilopolarográfica de metales en amalgamas, para el control de la pureza de mercurio. Se preparan amalgamas de Cu, Pb, Zn, y Cd y se estudia su comportamiento y estabilidad de estas en diferentes electrolitos. La concentración de la amalgama se calcula por polarografía. En un electrolito $0.1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{M NH}_4\text{SCN} + 0.01\text{M Tio urea}$, se determinó Pb, Cu, Cd, y Zn en concentraciones de 10^{-5} %

APARATO PARA ANALISIS DE MERCURIO METALICO

Figura #1



A CRISOL

B HILO METALICO

C HILO DE ACERO INOXIDABLE

D MATRAZ COLECTOR

E FRASCO DE VOLATILIZACION

F TRAMPA

G PROTECTOR DE ASBESTO

I V PARTE EXPERIMENTAL - ANALISIS DE MERCURIO METALICO

INTRODUCCION

FUNDAMENTOS SOBRE EL METODO INSTRUMENTAL EMPLEADO

DESCRIPCION DE LOS METODOS EMPLEADOS

PREPARACION DE LAS SOLUCIONES ESTANDAR 0 TIPO

PARAMETROS DE OPERACION

RESULTADOS

CONCLUSIONES

INTRODUCCION

La parte experimental de la tesis consistió en llevar a cabo el análisis de tres muestras de mercurio metálico, utilizando un método físico (volatilización del matriz) para el análisis de la pureza de mercurio metálico, y un método instrumental (espectrofotometría de absorción atómica) para el análisis de trazas presentes en el mercurio, empleando las técnicas de disolución de la muestra, precipitación de los elementos traza y volatilización del matriz. Partiendo de los datos cuantitativos de las trazas presentes en el mercurio metálico, se obtuvo la pureza del mismo.

En el método instrumental (disolución), la muestra de mercurio y los elementos traza presentes en él, fueron disueltos con una solución de HNO_3 , y los elementos traza analizados directamente en ella.

En el método instrumental (precipitación), los elementos traza fueron precipitados y separados por filtración para analizarse.

En el método físico (volatilización) y método instrumental (volatilización), se aprovechó la diferencia que existe entre la volatilidad del mercurio que va a ser volatilizado y los elementos traza, los cuales permanecen en el residuo cuantitativamente.

Los elementos traza que se analizaron en el mercurio metálico por espectrofotometría de absorción atómica fueron: cadmio, cobre, estaño, fierro, níquel, plata, plomo y zinc. Para ello hubo necesidad de establecer los parámetros de operación en el espectrofotómetro, los cuales son característicos para cada elemento; dichos parámetros fueron: longitud de onda, monocromador, tipo de flama e intensidad de la lámpara.

También hubo necesidad de preparar las soluciones tipo de los metales que se analizaron, para tener un punto de referencia y de esta manera poder calcular la concentración de los elementos traza presentes en las muestras de mercurio metálico.

FUNDAMENTOS SOBRE EL METODO INSTRUMENTAL EMPLEADO

La Espectrometría de Absorción Atómica es una de las técnicas que más se han desarrollado en los últimos años debido a las ventajas que presenta, especialmente en la determinación de cationes en solución. Otra de sus ventajas analíticas es que no presenta interferencias de tipo espectral y químico, proporcionando mayor sensibilidad y exactitud que la mayoría de las técnicas para análisis de soluciones. Por otra parte, no requiere en general separaciones químicas y no presenta problemas en la interpretación de resultados.

La base del método es la medición de la luz absorbida por los átomos en estado fundamental. A la temperatura de una flama normal (Aire / Acetileno), solo una fracción muy pequeña de todos los átomos es excitada, el 99% permanece sin excitar.

Los tres principales componentes de un equipo de Absorción Atómica son: la llama o dispositivo para producir vapor atómico, la lámpara espectral o fuente de radiación que emite el espectro del elemento, y el equipo para aislar y medir las líneas de resonancia.

El Espectrofotómetro de Absorción Atómica de doble haz, tiene un modulador el cual es un espejo con sector rotatorio que hace que la luz procedente de la lámpara pase alternativamente a través de la flama y fuera de ella. Por lo tanto un haz es dirigido a través de la flama en el quemador y el otro es desviado de él.

Quemador.- La muestra, el combustible y el oxidante se mezclan previamente en una cámara antes de que entren en la flama. El quemador tiene dos funciones: Introducir la muestra dentro de la flama con una velocidad de alimentación constante, y reducir el metal al estado atómico. La temperatura de la flama necesita solo ser lo suficientemente elevada para disociar los compuestos moleculares a átomos libres del metal.

Fuentes de Radiación.- La lámpara de cátodo hueco, es la fuente que se utiliza en Absorción Atómica, y consiste en un cilindro hueco, el cual tiene un cátodo hecho de material del elemento a determinar, lleno de un gas noble a baja presión, que se excita a un potencial superior a los 400V con una intensidad de 50 a 100 mA.

El espectro de la descarga es característico del material del cátodo y del gas portador. Al paso de la corriente los átomos del metal se evaporan del cátodo pasando al área del cilindro hueco y por medio de las colisiones con los iones del gas noble (Argón o Neón), se excitan y emiten sus radiaciones características.

Monocromador.- Para seleccionar las longitudes de onda requeridas, es necesario un monocromador que sea capaz de separar la línea de resonancia elegida de todas las demás que emita la fuente. El intervalo de longitudes de onda útiles en absorción atómica va desde la línea de As 1937 a la del Cs 8251. Las líneas seleccionadas son normalmente las que presentan una mayor sensibilidad para la absorción, y son las líneas de resonancia que proceden de una transmisión entre un estado excitado del átomo y su estado fundamental.

Campos de Aplicación: La espectroscopía de A.A se ha utilizado en:

Geoquímica y Minería:

análisis de metales en minerales y rocas.

Biología y Medicina:

análisis de Na, K, Ca, y Mg en la sangre.

análisis de Ca, Cd, Mg, Pb, Zn en orina.

análisis de Ca, Mg y Zn en tejidos animales y humanos.

Agricultura:

análisis de Cu, Fe, Mn, Zn en suelos y plantas.

Alimentación:

análisis de Ca, Cu, Mg, Na, Pb, Zn en vinos

análisis de metales en aceites vegetales y animales

Metalurgia:

análisis de aleaciones

Petroquímica:

análisis de Pb en gasolinas

análisis de Cu, Fe, Ni, V en petróleo

análisis de metales en aceites lubricantes

Industria Nuclear:

análisis de Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn en terfenilos.

DESCRIPCION DE LOS METODOS EMPLEADOS

Método Físico (Volatilización)

Se pesa un crisol de porcelana, el cual previamente se puso a peso constante en un desecador. Se colocan en dicho crisol 100 g de mercurio metálico.

El crisol de porcelana conteniendo la muestra de mercurio se colocan en una parrilla eléctrica, y el mercurio se deja evaporar a una temperatura menor que el punto de ebullición del mercurio. El crisol después de evaporado el mercurio, contendrá el residuo no volátil o trazas. La diferencia entre el peso del crisol después de la volatilización del mercurio y el peso original del crisol, da el % de trazas presentes en la muestra de mercurio metálico. Si a 100 se resta el % de trazas en contrario, se obtendrá el % de pureza de mercurio metálico.

La volatilización del mercurio se llevó acabo en una campana de extracción, para evitar la contaminación del laboratorio por mercurio y así evitar la intoxicación del personal.

Método Instrumental (Disolución)

Se colocan 100 g de mercurio metálico en un vaso de 400 ml y se agregan 200 ml de HNO_3 al 25%, se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se calienta a baja temperatura para disolver el metal completamente. Se vacía el contenido en un matraz aforado de 500 ml y se afora con agua destilada. Se toman 250 ml de la solución con una pipeta volumétrica y se colocan en un matraz, en el cual se analizan directamente las trazas por espectrofotometría de absorción atómica.

Se obtuvieron así resultados de trazas presentes en el mercurio metálico en ppm y % de pureza del mercurio metálico.

Método Instrumental (Precipitación)

Reactivos: Acido nítrico al 25 %
Sulfuro de sodio al 25 %
Nitrato de amonio al 20 %
Hidróxido de sodio al 20 %
Acido sulfúrico al 20 %

100 g de mercurio metálico, se colocan en un vaso de precipitados de 400 ml y se le agregan 200 ml de HNO_3 al 25 %. Se cubre el vaso con un vidrio de reloj y se calienta a baja temperatura para disolver el metal completamente. Se vacía el contenido en un matraz aforado de 500 ml y se afora con agua destilada. Se toman de esta solución 250 ml en un vaso de precipitados de 1 l. y se neutraliza la solución con hidróxido de sodio, posteriormente se agrega la solución de sulfuro de sodio, hasta redisolución de el precipitado. Se calienta la solución para que el precipitado se aglomere. Se filtra, y se lava con solución de sulfuro de sodio al 10 %, terminando con 3 lavados de agua caliente, y recogiendo el filtrado en un vaso de 3 l. El precipitado contiene los sulfuros.

El precipitado junto con el papel filtro, se disuelven en la mínima cantidad de agua regia y la solución se coloca en un matraz aforado de 50 ml, y se afora con agua destilada. Los metales traza se analizan en esta solución por espectroscopía de absorción atómica.

El filtrado recogido en el vaso de 3 l. se le añaden 75 g de nitrato de amonio y se calienta hasta ebullición y precipitación completa del sulfuro de mercurio. Se deja enfriar, y reposar. Acidificar con ácido sulfúrico al 20 % calentando y filtrando el precipitado de los sulfuros de arsénico, antimonio y estaño, si es que existen. El precipitado se disuelve en agua regia y se afora a 50 ml con agua destilada. El estaño se analiza en esta solución por absorción atómica.

Método Instrumental (Volatilización)

100 g de mercurio metálico, se dejan evaporar a una temperatura menor que el punto de ebullición del mercurio, el crisol después de evaporado el mercurio, contiene el residuo no volátil o trazas. A el crisol con el residuo no volátil, se le añaden 2 ml de HNO_3 c. y agua destilada, se pasa la solución a un matraz aforado de 50 ml y se afora con agua destilada. Se analizan en dicho matraz las trazas presentes por espectrometría de absorción atómica.

PREPARACION DE LAS SOLUCIONES TIPO

Solución tipo de cadmio.

1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Se disuelve 1.000 g de cadmio metálico en un mínimo volúmen de HCl (1+1), y se diluye a 1 l. con HCl al 1% (V/V)

Solución tipo de cobre.

1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Se disuelve 1.000 g de cobre metálico en el mínimo volúmen de HNO_3 (1+1) y se diluye a 1 l. con HNO_3 al 1% (V/V)

Solución tipo de estaño.

1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Se disuelve 1.000 g de estaño en 100 ml de HCl y se diluye a 1 l. con agua bidestilada.

Solución tipo de fierro.

1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$. se disuelve 1.000 g de fierro en 50 ml de HNO_3 (1+1) y se diluye a 1 l. con agua bidestilada.

Solución tipo de níquel.

1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Se disuelve 1.000 g de níquel metálico en un mínimo volúmen de HNO_3 (1+1), y se diluye a 1 l. con HNO_3 al 1% (V/V)

Solución tipo de plata.

500 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Se disuelve 0.787 g de nitrato de plata en 50 ml de agua bidestilada y se diluye a 1 l. con HNO_3 al 1% (V/V)

Solución tipo de plomo.

1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Se disuelve 1.598 g de nitrato de plomo en 1 l. de HNO_3 al 1% (V/V)

Solución tipo de zinc.

500 $\mu\text{g}/\text{ml}$. se disuelve .500 g de zinc metálico en un mínimo volúmen de HCl (1+1) y se diluye a 1 l. con HCl al 1% (V/V)

PARAMETROS DE OPERACION UTILIZADOS EN EL ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION

ATOMICA (PERKIN ELMER 306) PARA EL ANALISIS DE MERCURIO METALICO

| | Longitud de onda | Monocromador | Fuente luminosa | Tipo de flama | Intensidad en la lámpara |
|--------|------------------|--------------|----------------------|-------------------------|--------------------------|
| CADMIO | 229 nm UV | 4 | lámpara cátodo hueco | Aire-acetileno | 10 mA |
| COBRE | 325 nm | 4 | lámpara cátodo hueco | Aire-acetileno | 20 mA |
| ESTAÑO | 225 nm | 3 | lámpara cátodo hueco | Aire-acetileno amarilla | 33 mA |
| FIERRO | 248 nm | 3 | lámpara cátodo hueco | Aire-acetileno | 30 mA |
| NIQUEL | 232 nm | 3 | lámpara cátodo hueco | Aire-acetileno | 30 mA |
| PLATA | 328 nm | 4 | lámpara cátodo hueco | Aire-acetileno | 20 mA |
| PLOMO | 283 nm | 4 | lámpara cátodo hueco | Aire-acetileno | 11 mA |
| ZINC | 214 nm | 4 | lámpara cátodo hueco | Aire-acetileno | 18 mA |

R E S U L T A D O S

METODO FISICO (MUESTRA Hg-1 , Hg-2 , Hg-3)

ANALISIS DE MERCURIO METALICO UTILIZANDO EL METODO DE VOLATILIZACION

| | MUESTRA Hg-1 | MUESTRA Hg-2 | MUESTRA Hg-3 |
|---|--------------|--------------|--------------|
| Peso del Crisol | 22.8834 g | 22.3163 g | 36.4736 g |
| Peso del Crisol con Mercurio | 123.9404 g | 123.8418 g | 143.6780 g |
| Cantidad de Mercurio a Volatilizar | 101.0570 g | 101.5250 g | 107.2044 g |
| Peso del Crisol después de la volatilización | 22.8835 g | 22.3164 g | 36.4737 g |
| Trazas en Mercurio | .0001 % | .0001 % | .0001 % |
| Trazas en Mercurio | 1 ppm | 1 ppm | 1 ppm |
| PUREZA DE MERCURIO | 99 .9999 % | 99 .9999% | 99 .9999 % |

METODO INSTRUMENTAL (MUESTRA Hg-1)

ANALISIS DE MERCURIO METALICO UTILIZANDO ESPECTROFOTOMETRIA
DE ABSORCION ATOMICA -PERKIN ELMER 306-

| | DISOLUCION | PRECIPITACION | VOLATILIZACION |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|
| Cadmio | 0 . 0 0 ppm | 0 . 0 0 ppm | 0 . 0 0 ppm |
| Cobre | 0 . 1 1 | 0 . 1 2 | 0 . 0 6 |
| Estaño | 0 . 0 0 | 0 . 0 0 | 0 . 0 0 |
| Fierro | 0 . 9 8 | 0 . 9 8 | 0 . 2 4 |
| Niquel | 0 . 2 4 | 0 . 3 8 | 0 . 0 1 |
| Plata | 0 . 0 0 | 0 . 0 0 | 0 . 0 0 |
| Plomo | 0 . 0 9 | 0 . 0 7 | 0 . 0 1 |
| Zinc | <u>0 . 2 7</u> | <u>0 . 2 4</u> | <u>0 . 2 3</u> |
| Trazas | 1 . 6 9 ppm | 1 . 7 9 ppm | 0 . 5 5 ppm |
| Trazas | .0002 % | .0002 % | .0001 % |
| PUREZA DE MERCURIO | 99.9998 % | 99.9998 % | 99.9999 % |

METODO INSTRUMENTAL (MUESTRA Hg-2)

ANALISIS DE MERCURIO METALICO UTILIZANDO ESPECTROFOTOMETRIA
DE ABSORCION ATOMICA

| | DISOLUCION | PRECIPITACION | VOLATILIZACION |
|-----------------------|----------------|----------------|----------------|
| Cadmio | 0 . 0 0 ppm | 0 . 0 0 ppm | 0 . 0 0 ppm |
| Cobre | 0 . 1 6 | 0 . 1 8 | 0 . 0 6 |
| Estaño | 0 . 0 0 | 0 . 0 0 | 0 . 0 0 |
| Fierro | 0 . 8 8 | 0 . 8 7 | 0 . 2 9 |
| Niquel | 0 . 3 3 | 0 . 1 9 | 0 . 0 4 |
| Plata | 0 . 0 0 | 0 . 0 0 | 0 . 0 0 |
| Plomo | 0 . 0 9 | 0 . 0 6 | 0 . 0 2 |
| Zinc | <u>0 . 2 7</u> | <u>0 . 2 5</u> | <u>0 . 1 9</u> |
| Trazas | 1 . 7 3 ppm | 1 . 7 5 ppm | 0 . 6 0 ppm |
| Trazas | .0002 % | .0002 % | .0001 % |
| PUREZA DE MERCURIO | 99.9998 % | 99.9998 % | 99. 9999 % |

METODO INSTRUMENTAL (MUESTRA Hg-3)

ANALISIS DE MERCURIO METALICO UTILIZANDO ESPECTROFOTOMETRIA
DE ABSORCION ATOMICA

| | DISOLUCION | PRECIPITACION |
|-----------------------|----------------|----------------|
| Cadmio | 0 . 0 0 ppm | 0 . 0 0 ppm |
| Cobre | 0 . 2 4 | 0 . 2 6 |
| Estaño | 0 . 0 0 | 0 . 0 0 |
| Fierro | 0 . 9 1 | 1 . 1 9 |
| Niquel | 0 . 4 1 | 0 . 7 2 |
| Plata | 0 . 0 0 | 0 . 0 0 |
| Plomo | 0 . 0 9 | 0 . 1 0 |
| Zinc | <u>0 . 2 5</u> | <u>0 . 2 2</u> |
| Trazas | 1 . 9 0 ppm | 2 . 4 9 ppm |
| Trazas | .0002 % | .0002 % |
| PUREZA DE MERCURIO | 99.9998 % | 99.9998 % |

ANALISIS DE LA PUREZA DE MERCURIO METALICO

MUESTRA Hg-1 MUESTRA Hg-2 MUESTRA Hg-3

METODO FISICO

E v a p o r a c i o n 99 . 9999 % 99 . 9999 % 99 . 9999 %

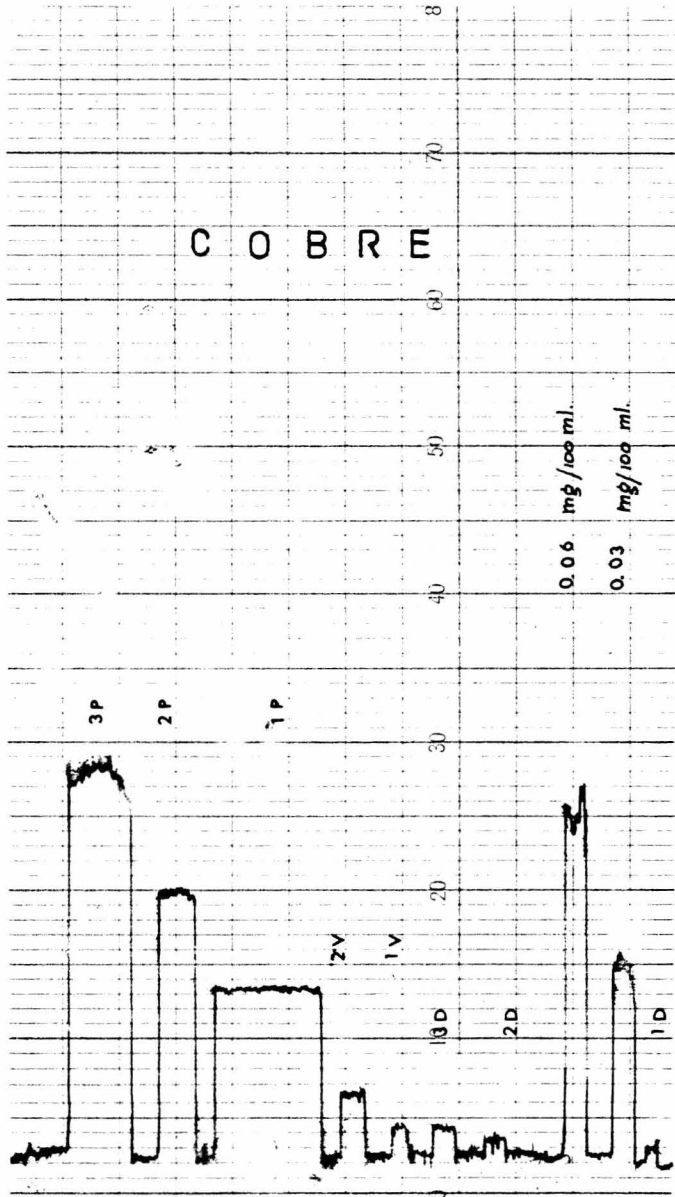
METODO INSTRUMENTAL

D i s o l u c i o n 99 . 9998 % 99 . 9998 % 99 . 9998 %

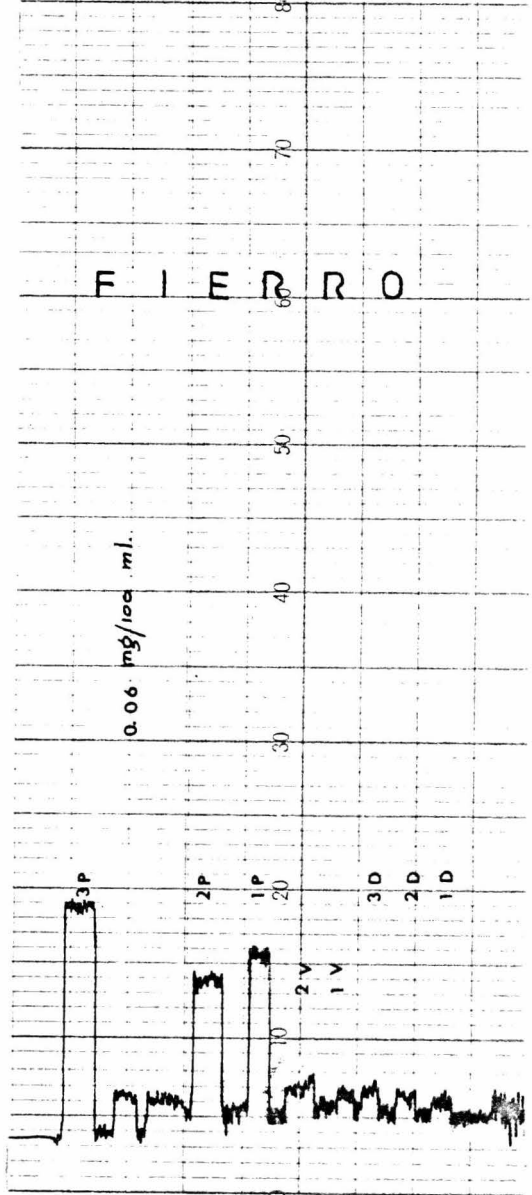
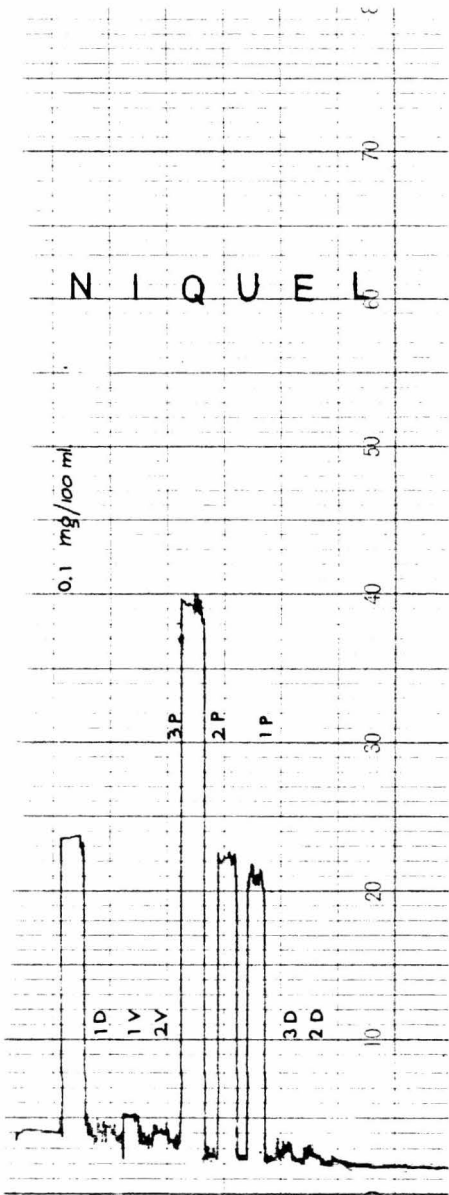
P r e c i p i t a c i o n 99 . 9998 % 99 . 9998 % 99 . 9998 %

V o l a t i l i z a c i o n 99 . 9999 % 99 . 9999 %

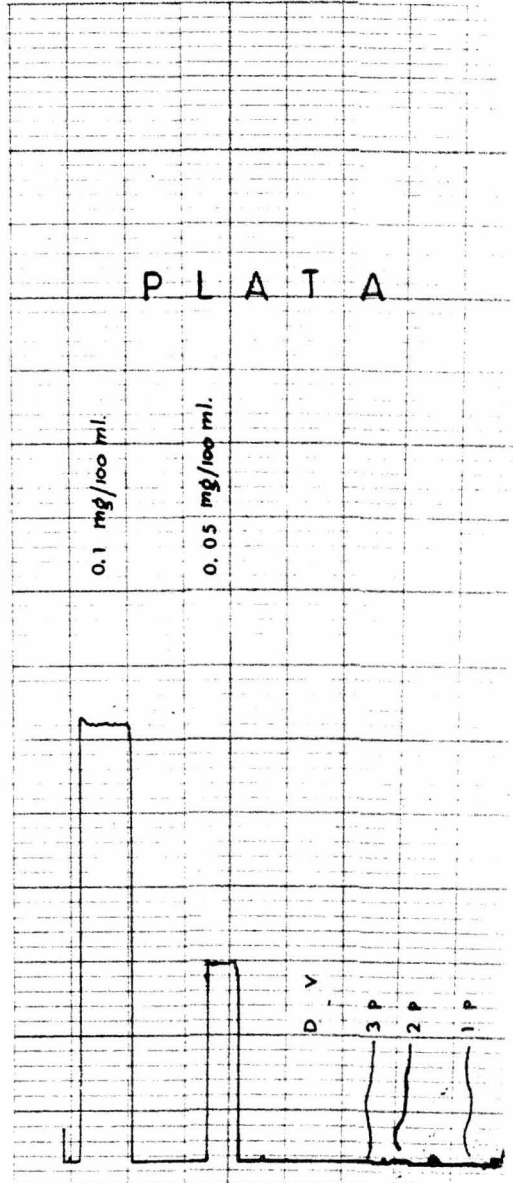
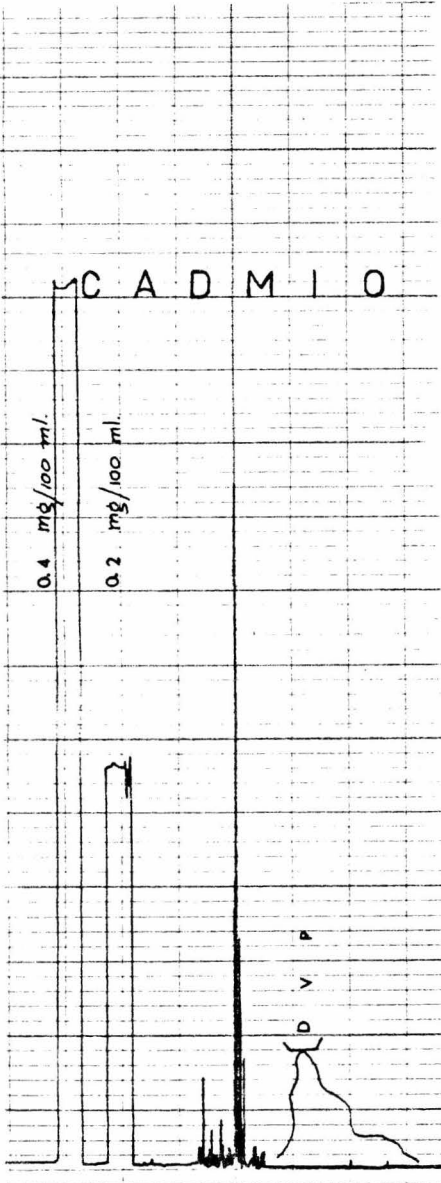
ESPECTRO DE ABSORCION ATOMICA



ESPECTRO DE ABSORCION ATOMICA



ESPECTRO DE ABSORCION ATOMICA



CONCLUSIONES

En las tres muestras de mercurio metálico analizadas, se encontró como elementos traza: Cobre, Fierro, Níquel, Plomo y Zinc. No se encontró Cadmio, Estaño ni Plata.

En el análisis de la pureza de mercurio metálico, se encontró que tanto en el método Físico, como en el método Instrumental (volatilización), hay una pureza de 99.9999% y .0001% de trazas presentes, las cuales equivalen a 1 mg por kilo de mercurio (1ppm).

En el análisis de la pureza de mercurio metálico se encontró por el método Instrumental (disolución y precipitación), una pureza de 99.9998% y .0002% de trazas presentes, las cuales equivalen a 2 mg por kilo de mercurio (2ppm).

De los datos anteriores de pureza de mercurio metálico, se llega a la conclusión de que las tres muestras de mercurio que se analizaron, son de muy buena calidad.

El Método Físico (volatilización), es un buen método para el análisis de la pureza de mercurio metálico, esto desde el punto de vista de tiempo, trabajo y costo requeridos para el análisis, en comparación con el método Instrumental, el cual requiere mayor tiempo, trabajo y costo.

En el Método Instrumental para el análisis de la pureza y trazas presentes en el mercurio metálico, la técnica de precipitación es la que presenta más desventajas, debido a la complejidad de la técnica, tiempo requerido, trabajo y costo, los cuales son mucho mayores en comparación con las técnicas de disolución o la de volatilización.

Siempre que se lleve acabo un análisis de mercurio metálico, deben tomarse las precauciones necesarias para evitar perdidas y contaminación durante el análisis, así como para evitar la intoxicación provocada por la inhalación, absorción o ingestión de mercurio por el cuerpo.

V B I B L I O G R A F I A

Artamonov, V.G. Automatic column for chemical purification of mercury .
Zavoclsk. Lab. 31 (2) , 354 (1965) (Russ)

Cherrier, C. and Nalbontoglu, M. Determination of Trace Impurities in Mer-
cury and Some High Purity Acids by Spark Source Mass Spectrometry. A-
nalytical Chemistry 34(13), 1640(1967).

Coleman, R.F. The Determination of Trace Elements by Fast-neutron Activa-
tion Analysis. The Analyst 86(39), (1961).

David, D.J. The Application of Atomic Absorption to Chemical Analysis .
The Analyst . 85, 779(1960)

Hong, M.P. An Apparatus for the Determination of the non-volatile content
of Dental Mercury. Analyst 90, 370(1965)

Jachen, M. Determination of Trace elements in Mercury. Z. Anal. Chem .
219(2), 147(1966)(Ger).

Jackwerth, E. Selective enrichment of Trace elements in mercury and its
compounds by fractional extraction of the main constituent. Z. Anal. Chem.
202(2), 81(1964)(Ger)

Kalvoda, R. Oscillopolarographic control of the purity of mercury. Chem.
Listy 61(2), 251(1967)

Klein, D.H. Some General and Analytical Aspects of Environmental Mercury
Contamination. Journal of Chemical Education 49(1), 6(1972)

Kuzimin, N.M. Method for removing metallic impurities present in mercury.
USSR 180,900 Feb. 26, 1964, Appl, oct, 31, 1962.

Lorenz, J.R. Electrochemical mercury purification. Kozlemen 12, 329(1966)

Neimon, E.Y. Polarographic determination of traces of impurities in mer-
cury. Zav.Lab. 35(3), 277(1969)(Russ)

Page, J.a. Analytical Applications of the Mercury Electrode. Analyst .
87, 245(1962)

Sachdev, S.L. Concentration and Determination of Traces of Metal ions.
Anal.Chim.Acta. 44, 301(1969)

Steere, N.V. Mercury Vapor Hazards and Control Measures. Journal of Che-
mical Education. 42(7), A529(1965)

West, P.W. Inorganic Microchemical and Trace Analysis Analytical Chemis-
try. 40, 138R(1968)

- Morrison, G.H.
Trace Analysis
Ed. Interscience Publishers.
New York (1965)
- N. Howell Furman.
Standard Methods of Chemical Analysis
VI. The Elements
D.Van Nostran Company, INC.
E.U (1972)
- Rolf Hartung
Environmental Mercury Contamination. ~)
Ed. Ann Arbor Science
E.U. (1972)
- Pinta, M.
Detection and Determination of Trace Elements.
Ann. Arbor Science Publishers
London (1970)
- Clifford, A. Hampel
Encyclopedia of the Chemical Elements
Reinhold Book Corporation
E.U. (1970)
- Clifford, A. Hampel
The Encyclopedia of Chemistry
Van Nostrand Reinhold Company
3^a Edición
E.U. (1973)
- Kirk-Othmer
Encyclopedia of Chemical Technology
Ed. Interscience Publishers
218, XIII
E.U. (1967)
- Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis
John Wiley and Sons. Inc.
I, XVI
E.U. (1972)
- Kirk-Othmer
Enciclopedia de Tecnología Química
657, X
México (1962)