

L. Prieto y C. García
División de Postgrado
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

VARIABLES DEL SISTEMA DE MEDICION ESPECTROFOTOMETRICA POR ABSORCION ATOMICA SIN LLAMA EN LA DETERMINACION DEL MERCURIO

SUMARIO

Para la medición de poluentes en cuerpos de aguas naturales en el orden de trazas resulta obligatorio determinar los parámetros operacionales del equipo que signifique sensibilidad y reproducibilidad en el análisis correspondiente. En el presente trabajo se implementaron dos sistemas generadores de vapor de mercurio en acoplamiento a un espectrofotómetro de absorción atómica, así como el efecto de las variables: flujo de aire, velocidad de agitación, tiempo de agitación y temperatura de reacción, con posterior aplicación a la cuantificación de la concentración de Mercurio en muestras de aguas superficiales del Lago de Maracaibo.

Para las evaluaciones de mercurio se optimizaron los dos sistemas generadores de vapor de mercurio basados en la técnica de vapor frío de Hatch y Ott, con valores resultantes de sensibilidad de $1.6 \text{ ng Hg}^{+2}/1\%$ de Absorción y $4.9 \text{ ng Hg}^{+2}/1\%$ de Absorción; con límites de detección de 3.9 y 9.0 ng Hg^{+2} . Se realizaron determinaciones en dos épocas, en las aguas del Lago de Maracaibo muestreadas a nivel de la superficie y ubicadas en el área frontal al Complejo Petroquímico El Tablazo, los resultados promedios en ng/l previos ensayos por columna y desorción fueron los siguientes: Muestreo: Julio-1986, mercurio inorgánico (11.0), mercurio orgánico (6.5) y mercurio total (17.5); para el de Septiembre - 1986, mercurio inorgánico (47.5), mercurio orgánico (23.3) y mercurio total (70.8).

ABSTRACT

For the measurement of pollutants in natural water bodies on trace levels it results obligatory to determine the operation parameters of the equipment that means both sensibility and reproducibility. In the present research work two generator systems of mercury vapour were implemented in coupling with an atomic absorption spectrophotometer, beside the effects of the variables: air flows, mixing, velocity, mixing time and reaction temperature, with later application to evaluate the mercury concentration in samples of water of the Maracaibo Lake. For the mercury evaluations, the two generator systems of mercury vapour based on the cold vapour

technique on Hatch and Ott were optimized, with resulting sensibility between $1.6 \text{ ng Hg}^{+2}/1\%$ of absorption and $4.9 \text{ ng Hg}^{+2}/1\%$ of absorption; with detection limits between 3.9 and 9.0 ng Hg^{+2} . The determinations were made in two seasons, into the waters of the Maracaibo Lake sampled to the surface level and located at the area front the petrochemical complex, El Tablazo, the results average previous column assays and desorption were the following: Sampling: July - 1986, inorganic mercury (11.0 ng/l), organic mercury (6.5 ng/l) and total mercury (17.50 ng/l); Sampling: September - 1986, inorganic mercury (47.50 ng/l), organic mercury (23.30 ng/l) and total mercury (70.80 ng/l).

I. INTRODUCCION

La presencia de metales pesados en cuerpos de aguas naturales, si obedece a la existencia de fuentes puntuales, suele concentrarse en el orden de trazas requiriéndose para su cuantificación de métodos de preconcentración y/o control óptimo del sistema de medición. En la literatura se observan los esfuerzos de investigación en la búsqueda de técnicas de separación y métodos de detección selectiva en el análisis de trazas inorgánicas (1), en el análisis de trazas de muestras complejas (2), en el análisis de trazas de componentes orgánicos (3).

Los métodos de preconcentración en la determinación de trazas inorgánicas y orgánicas suelen ser combinación de operaciones unitarias tales como intercambio iónico, adsorción, extracción líquido-líquido, destilación y flotación entre otros.

Así por ejemplo en el análisis de Plomo (4) considerada su presencia en trazas, puede preconcentrarse usando resina tipo quelato Chelex 100 y medición por espectroscopía de absorción atómica, el recobro de Vanadio (5) por extracción con *N*-benzoin - *N* - fenilhidroxilamina y adsorción sobre la resina Chelex 100, el recobro de Cobre, Zinc y Cromo Trivalente (6) por coagulación y flotación con lauril sulfato de sodio.

Mientras los métodos de medición suelen ser técnicas fotométricas y electroquímicas, cromatografía en fase líquida de alta resolución y reversa, cromatografía de capa fina y papel, cromatografía en fase gaseosa, espectrometría de resonancia

magnética nuclear, espectrometría de masa y espectrometría de absorción atómica, entre otros.

La contaminación por mercurio sobre el medio ambiente, agua, aire, suelo, flora y fauna, así como sus efectos bioquímicos, genéticos y ecológicos, han sido de constante y permanente investigación a raíz del accidente en la Bahía de Minamata (7). El Lago de Maracaibo podría verse afectado por contaminación mercurial causada por descargas provenientes de diversas fuentes, entre ellas, la de riesgo potencial se ubica en la Plata de Cloro - Soda con Celda de Mercurio del Complejo Petroquímico de El Tablazo.

El Mercurio de las fuentes de contaminación descargado en cuerpos de agua puede estar representado como mercurio metálico, compuestos mercuriales inorgánicos o compuestos mercuriales orgánicos de alquilo, oxialquilos, arilos u otros (8). El mercurio elemental en los cuerpos de agua puede transformarse a iones mercúricos (Hg^{+2}) en presencia de oxígeno (oxidación-reducción), el cual a su vez puede seguir en transformación para formar una amplia variedad de complejos y quelatos con la materia orgánica presente en el agua (9); o puede reconvertirse en su forma elemental por acción de bacterias del género pseudomonas (8,9). En medios anaeróbicos tiene considerable importancia la reacción de los iones mercúricos con los iones sulfuro, ($S^{=}$) para formar sulfuro mercúrico (HgS), un compuesto estable muy insoluble. Sin embargo, en presencia de oxígeno puede oxidarse a sulfito, ($HgSO_3$) y luego a sulfato de mercurio, ($HgSO_4$) soluble, que en disociación proporciona iones mercúricos, (Hg^{+2}) para reacciones ulteriores. La forma de aparición de los iones mercúricos puede provenir también de la desintegración de distintos compuestos orgánicos de mercurio. Los compuestos alcoximercuriales son muy inestables en condiciones ácidas. Los compuestos de arilmercurio y alquilmercurio se pueden degradar en el medio por procesos químicos y físicos, y por procesos de mediación biológica (10). Se ha reconocido recientemente que el mercurio inorgánico en el agua y especialmente en los sedimentos sufre un proceso de metilación, transformándose en metilmercurio y dietilmercurio por acción de las bacterias anaeróbicas del fondo marino. Wood (11) en estudios a nivel de laboratorio confirmó la metilación enzimática y no-enzimática del mercurio. La acción biológica de la metilación condiciona favorablemente la adsorción del tóxico en las cadenas alimentarias a través de plantas acuáticas, algas, especies inferiores de animales y peces (12).

Los compuestos de metilmercurio son mucho más tóxicos que cualquier otra forma de mercurio y por consiguiente es importante conocer que fracción del mercurio total de la dieta del hombre se encuentra en forma de metilmercurio. En cuerpos de agua que sirven de reservorio de efluentes con cargas de mercurio, provenientes de explotaciones mineras o instalaciones industriales, se observan constantemente los niveles más elevados de mercurio en peces. La proporción de metilmercurio con respecto a la concentración total de mercurio es a menudo alta, especialmente cuando el propio nivel de mercurio es

elevado. En el pescado proveniente de aguas no contaminadas, que constituyen la mayor parte de las principales zonas pesqueras del mundo, los niveles de mercurio suelen ser bajos. Las aguas de mar superficiales poseen alrededor de 0.1 ug Hg/l (13); en aguas de lluvia asciende a unos 0.5 ug Hg/l (14); y en aguas superficiales generalmente son inferiores a 1 ug Hg/l (15). Los estudios realizados (16) en efluentes de industrias situadas a orillas del Lago de Maracaibo arrojaron concentraciones máximas de mercurio total de 17.94 ppb, valor superior al nivel natural en aguas superficiales, el cual es inferior a 1 ppb. Los valores de concentración de mercurio total en aguas del Lago de Maracaibo para la zona de muestreo ubicada frente al Complejo Petroquímico El Tablazo obtenidos en las diferentes etapas de evaluación en los años 1976 - 1978 (17, 18, 19) alcanza a los promedios de 0.03 ppb y 0.50 ppb respectivamente, utilizando el método de Omang (20). El procedimiento precisa de una digestión oxidante (mineralización) seguida de una reducción (Hg^{+2} a $Hg^0(v)$), aireación y medición del vapor de mercurio por espectrofotometría de absorción atómica. Sin embargo, a la luz de que los resultados obtenidos en réplicas de una misma muestra presentaban desviaciones algo serias, que expresadas en desviaciones estandar de reproducibilidad resultaron ser significativas, condujo a que en el análisis global de resultados, para expresar el parámetro de la media global algunos datos debieron ser eliminados por no soportar el criterio de análisis de rechazo impuesto. Esta problemática plantea el objetivo del presente trabajo de analizar las variables dependientes del sistema de medición: flujo de aire, velocidad de agitación, tiempo de agitación y temperatura de reacción, experimentar modificaciones del sistema generador de vapor de mercurio basado en la Técnica de vapor frío de Hatch y Ott (21) para lograr la optimización de la medida que representara el mejor valor de detección límite, (mejorar la sensibilidad) y una buena reproducibilidad.

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para los ensayos experimentales en la medición óptima del mercurio en aguas del Lago de Maracaibo, se utilizaron dos modificaciones del sistema generador de vapor de mercurio mostrados en las Figuras Nos. 1 - 2 en acoplamiento a un espectrofotómetro de absorción atómica modelo AA - 6 con registrador digital. De manera integral la metodología experimental puede resumirse así: i) Estudio de las variables del sistema generador A con los efectos máximos de medición; ii) Estudio de las variables del sistema generador B con los efectos máximos de medición; iii) Control de calidad de los sistemas generadores A y B con patrones de referencia; y iv) Eficiencia en la medición del mercurio total por recuperación.

2.1. VARIABLES DEL SISTEMA GENERADOR A

El sistema generador A de la Fig. No. 1 permi-

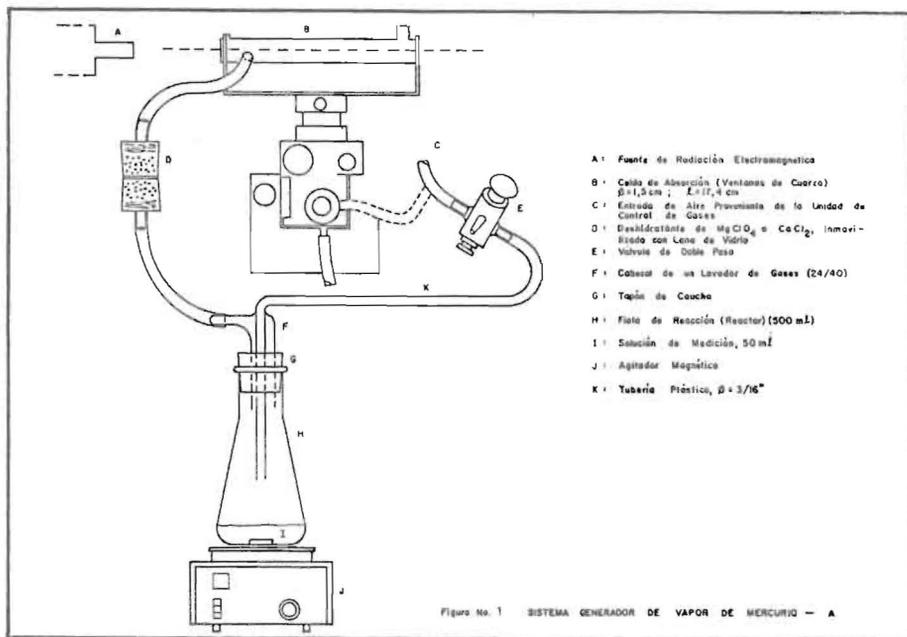
te correlacionar unidades de medición y cantidades absolutas de mercurio como función de los parámetros: i) Tiempo de Agitación; ii) Velocidad de Agitación; iii) Flujo del Gas de Arrastre (Aire); iv) Temperatura de Reacción; v) Cantidad Absoluta de Mercurio; vi) Volumen de Solución de Medida; vii) Volumen del Reactor; viii) Características de la Celda de Absorción. De los parámetros de medición señalados, los tres últimos se mantuvieron constantes con valores de: Volumen de solución de medida: 50.00 ml, Volumen del Reactor: 500 ml, Características de la Celda de Absorción: forma cilíndrica con ventanas de cuarzo, diámetro 1.5 cm, y paso de luz 17.5 cm, y las condiciones instrumentales: longitud de onda (253.7 nm), intensidad de la lámpara (5.0 mA), banda espectral o rendija (0.2 nm), velocidad del registrador de papel (3 mm/min). El procedimiento de medición ampliamente analizado por Prieto (22), señala las siguientes etapas operacionales:

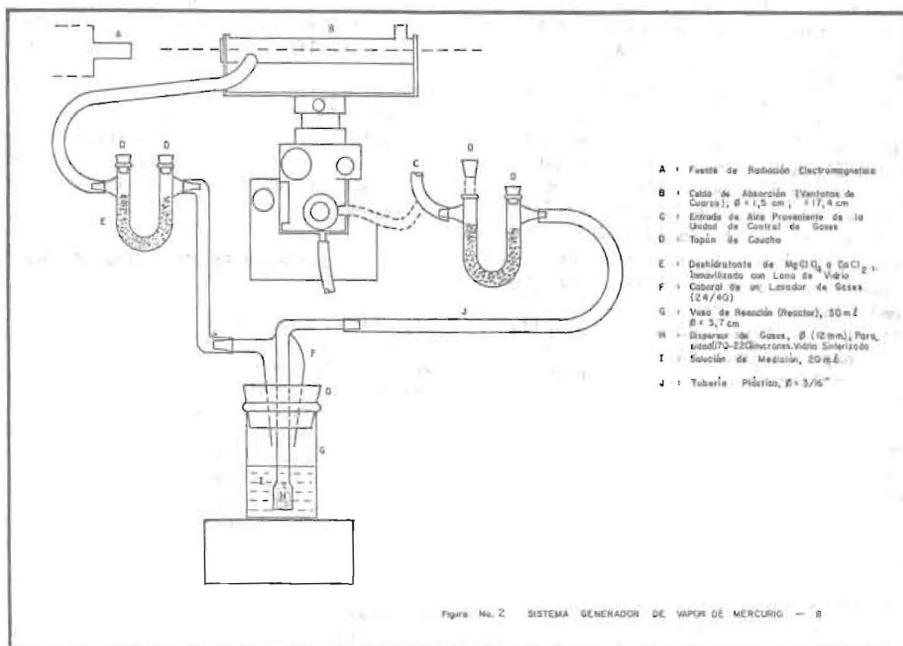
1. Las variables de velocidad de agitación del medio de reacción y el flujo de aire de arrastre se correlacionaron con mediciones de masas absolutas de mercurio (Hg^{+2}) de 50, 100 y 200 ng, extraídas en alícuotas de la solución patrón de correspondencia: 100 ng Hg^{+2} /ml. Los restantes parámetros, tiempo de agitación del medio de reacción y la temperatura, se consideraron constantes, con un valor de 90 segundos para el primero y la temperatura ambiente para el segundo.
2. Los valores óptimos de Flujo de Aire de Arrastre y Velocidad de Agitación resultantes del ensayo anterior, se hicieron constantes para correlacionar el Tiempo de Agitación de la solución de medida vs. la Masa de Mercurio (Hg^{+2}) en las mismas cantidades señaladas anteriormente. El ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente.

3. Finalmente, se correlacionó la Temperatura de Reacción ($^{\circ}C$) con la Masa absoluta de Mercurio (Hg^{+2}) y con las mismas variables optimizadas consideradas en la etapa 2, incluyendo el valor resultante del tiempo óptimo que resultó ser 90 segundos.

2.2 VARIABLES DEL SISTEMA GENERADOR B

El sistema generador B de la Fig. No. 2 se implementó con base al modelo de Minagawa y Takizawa (23). Sus variantes, comparado con el sistema generador A, residen en que el volumen del Reactor, o Vaso de Reacción, se encuentra minimizado a 50 ml con un volumen de Solución de Medida limitado a 20.00 ml; y la utilización de un Flujo de Aire de Arrastre continuo desde el inicio de la reacción de reducción, que se dispersa en el medio de solución a través de un dispersor poroso. Las variables analizadas en el sistema generador B, para el logro de las mejores condiciones experimentales de medición, fueron las siguientes: i) Cambios de flujo del aire de arrastre; ii) Cantidad absoluta de mercurio y iii) Variación de la expansión de escala de unidades de absorbancia; y las mismas condiciones instrumentales del sistema generador de vapor de mercurio A. El procedimiento de medición es ampliamente analizado por Prieto (22).





2.3 CONTROL DE CALIDAD POR COMPARACION

Para el control de calidad de los resultados de medición de mercurio total (inorgánico y orgánico) de los sistemas de generación A y B se emplearon los patrones de referencia Albacore Tuna (NBS - RM - 50) y Atún Comercial Enlatado (Liofilizado). Para el tratamiento de las muestras se pesaron varias alícuotas de 0.5000 g del patrón NBS Albacore Tuna y del Atún Comercial liofilizado en frascos de polietileno lineal (Nalgene) de 60 ml de capacidad. Se adiciona 25.00 ml de agua para dispersar las partículas de pescado. A objeto de facilitar su disolución se añade agitando 25.0 ml de una solución de hidróxido de sodio (NaOH), 30% p/v - cloruro de sodio (NaCl), 0.6% p/v. Los frascos se taparon, y se colocaron en un baño de agua a 60 °C por un tiempo de permanencia de 30 minutos con una agitación periódica para facilitar la disolución de la muestra. Seguidamente, se utilizaron los sistemas de generación de vapor de mercurio para la determinación del mercurio total, con base a los siguientes parámetros experimentales: i) Intensidad de corriente 5mA; ii) Rendija 0.2 nm; iii) Solución reductora ($S_nCl_2 - CdCl_2$) 1 ml; iv) Flujo de aire de arrastre 1 l/min (Sistema B) y 3 l/min (sistema A); v) Alícuota de medición 10.00 ml (sistema A) y 3.00 y 5.00 ml (sistema B); vi) Tiempo de Agitación 90 s (sistema A); y vii) Expansión de Escala X2 (sistema B).

2.4 EFICIENCIA DE MEDICION POR RECUPERACION

La eficiencia en la medición del mercurio total en muestras biológicas no digeridas se determinó por el análisis de recuperación. Para tales propósitos, varias alícuotas de muestras de Atún Comercial Enlatado y Liofilizado fueron recargadas con mercurio inorgánico - orgánico ($HgCl_2 - CH_3HgCl$), con base a un incremento de concentración de 400 ng/g. Los resultados de sus análisis, relacionados con la cantidad de mercurio agregada y la originalmente presente en alícuotas de muestras iguales, sin adición, permitió determinar la cantidad de mercurio total recuperada.

III. DISCUSION DE RESULTADOS

Del análisis experimental de los parámetros y sus efectos sobre la medición de mercurio para los sistemas generadores de vapor implementados en el presente trabajo, se destacan los siguientes resultados:

- i) Medición del mercurio para el Sistema Generador de Vapor de Mercurio A.

1. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION Y FLUJO DE AIRE DE ARRASTRE CON RESPECTO A UNA MASA DADA DE MERCURIO

En la Tabla No. 1 se presentan los valores de absorbancia a varias Velocidades de Agitación y Flujos de Aire de Arrastre, para diferentes Masas de Mercurio (Hg^{+2}). En estas se observa que para cada uno de los flujos utilizados, de 1 a 6 l/min existe un máximo en unidades de absorbancia con respecto a la velocidad de Agitación en rpm.

Tabla 1. Valores Máximos de Absorbancia para diferentes Masas de Mercurio, relacionadas con las Velocidades de Agitación y Flujos de Aire de Arrastre entre 1 y 6 l/min, utilizando el Sistema Generador A.

Masa de Mercurio, Hg^{+2} (µg)	Flujo de Aire de Arrastre (l/min)	Velocidad de Agitación (rpm)	Absorbancia Máxima
50	1	300, 400	0.021
50	2	300	0.023
50	3	300	0.024
50	4	100, 300, 400	0.020
50	5	200, 300, 400	0.019
50	6	200, 400	0.018
100	1	400	0.040
100	2	400	0.044
100	3	300, 400, 500	0.045
100	4	100, 300	0.042
100	5	300, 700	0.038
100	6	400, 700	0.038
200	1	500	0.080
200	2	400	0.079
200	3	300, 400	0.080
200	4	300	0.080
200	5	700	0.080
200	6	400, 600	0.071

De los valores mostrados, se observa que para las diferentes cantidades de mercurio (Hg^{+2}), los valores más altos de absorbancia que representan la sensibilidad máxima, corresponden a un flujo de aire de arrastre de 3 l/min. En consecuencia, se decidió considerar ese valor como el flujo óptimo, para el cual, sus correspondientes valores de velocidad de agitación se ubicaron entre 300 y 500 rpm. De estos, se estableció como óptimo el de 300 rpm, ya que para valores de velocidad de agitación mayores se presentaban problemas en el proceso de agitación, resultando en un inestabilidad del magneto en su rotación, provocando proyecciones de la solución de medida hacia las paredes de la fiola de reacción, hecho, que obligaba a regularizar la velocidad o descartar el ensayo.

2. EFECTO DEL TIEMPO DE AGITACION PARA DIFERENTES MASAS DE MERCURIO (Hg^{+2})

La variable Tiempo de Agitación de la solución de medida se optimizó para diferentes Masas de Mercurio (Hg^{+2}), a las condiciones de 3 l/min y 300 rpm. La Figura 3, muestran que los valores de absorbancia varían desde un valor mínimo, para un

Tiempo de Agitación de 15 s, hasta valores asintóticos de aproximadamente de 0.050 y 0.098 desde un tiempo de agitación de 75 s, (valores de mayor sensibilidad) correspondiente a 100 y 200 ng de mercurio (Hg^{+2}) respectivamente. Para 50 ng de mercurio (Hg^{+2}), el valor asintótico de absorbancia se logra a partir de los 45 s de agitación. Esto significa que el valor de Tiempo de Agitación de 75 s, corresponde al tiempo necesario para que la reacción de reducción del mercurio alcance el equilibrio, más, el requerido para que el vapor de mercurio se mezcle uniformemente con el aire contenido en la fiola de reacción. En consideración, se decidió fijar un Tiempo de Agitación Óptimo de 90 s, mayor en un 20% con respecto a 75 s, con el objeto a asegurar homogeneidad de la mezcla.

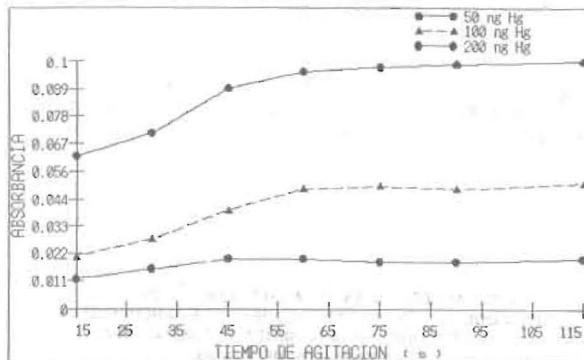


Figura No. 3. Relación de valores de Absorbancia con el Tiempo de Agitación, s, a diferentes Masas de Mercurio, Hg^{+2} . Flujo de Aire de Arrastre: 3 l/min, Velocidad de Agitación: 300 rpm y Temperatura de Reacción: 25 °C. Sistema de Medición SSM - A.

3. EFECTOS DE LA TEMPERATURA DE REACCION PARA DIFERENTES MASAS DE MERCURIO (Hg^{+2})

En la Figura No. 4 se muestran los valores de absorbancia para diferentes Temperaturas de Reacción y Masas de Mercurio (Hg^{+2}) a las condiciones optimizadas de Flujo de Aire de Arrastre, (3 l/min), Velocidad de Agitación, (300 rpm) y Tiempo de Agitación (90 s). De dicha figura se observa que no hay diferencias significativas entre los valores de absorbancia, para 50 ng Hg^{+2} y entre los valores para 100 ng Hg^{+2} con respecto a la Temperatura de Reacción. Sin embargo, para 200 ng de Hg^{+2} se observó un máximo en unidades de absorbancia a 45°C. Este máximo, no debería ser considerado para establecer el valor óptimo de Temperatura de Reacción, (aunque corresponde a la mayor sensibilidad), puesto que a esta temperatura pueden ocurrir riesgos de pérdidas en el proceso de medición, por volatilización del mercurio, fundamentalmente el que se encuentra como especie orgánica. En consecuencia, la primera característica señalada de la casi invariabilidad de los valores de absorbancia para 50 y 100

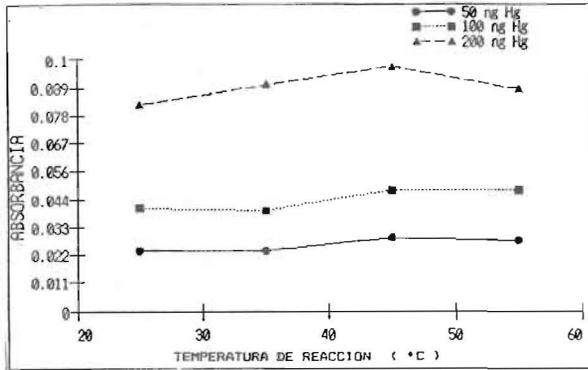


Figura No. 4 Relación de valores de Absorbancia con la Temperatura de Reacción, °C, a diferentes Masas de Mercurio, Hg²⁺. Flujo de Aire de Arrastre: 3 l/min, Velocidad y Tiempo de Agitación: 300 rpm y 90 s, respectivamente. Sistema de Medición SGM - A.

ng Hg²⁺, se tomó como base para establecer la Temperatura de Reacción óptima, a 25 °C, aproximadamente igual a la temperatura ambiental del laboratorio.

4. CARACTERÍSTICAS DE LA CURVA DE CALIBRACION TÍPICA QUE RELACIONA VALORES DE ABSORBANCIA Y MASAS DE MERCURIO, PARA EL SISTEMA GENERADOR A DE VAPOR DE MERCURIO

La Figura 5 representa la correlación lineal de valores de Absorbancia y la Masa de Mercurio, Hg²⁺, con base a las variables optimizadas para la medición con el sistema A:

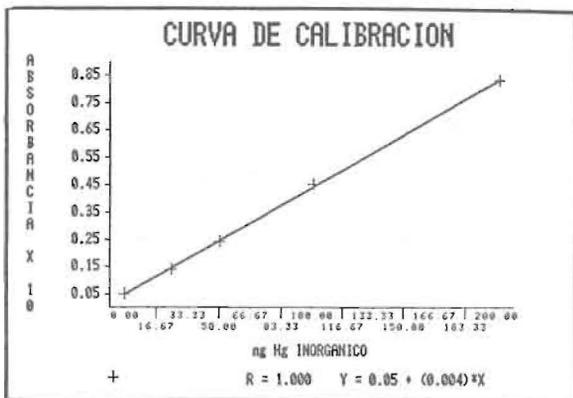


Figura No. 5 Curva de Calibración Típica de Reducción de Hg²⁺ en Solución de NaOH al 1% p/v con SnCl₂·2H₂O-10% p/v. Sistema de Medición SGM - A.

Flujo de Aire de Arrastre 3 l/min
 Velocidad de Agitación 300 rpm
 Tiempo de Agitación 90 s
 Temperatura de Reacción 25 °C

La sensibilidad y el límite de detección resultaron ser: 4.9 ng Hg²⁺/1% Absorción (0.0044 unidades de absorbancia) y 9.0 ng Hg²⁺, respectivamente, relacionada con la absorbancia para 10 ng Hg²⁺, a un volumen de medición de 50.0 ml. Para el límite de detección se utilizó el criterio de la suma del promedio de n lecturas del Blanco más tres (3) veces su desviación estandar.

ii) Medición del Mercurio para el Sistema Generador B de Vapor de Mercurio

1. EFECTO DEL FLUJO DE AIRE DE ARRASTRE A VARIAS EXPANSIONES DE ESCALA CON RESPECTO A UNA MASA DADA DE MERCURIO

En la Fig. No. 6 se presenta el patrón variacional entre los valores de absorbancia y las cantidades absolutas de mercurio inorgánico (ión mercurico Hg²⁺) como función de los flujos de aire de arrastre para la escala de absorbancia X 2.

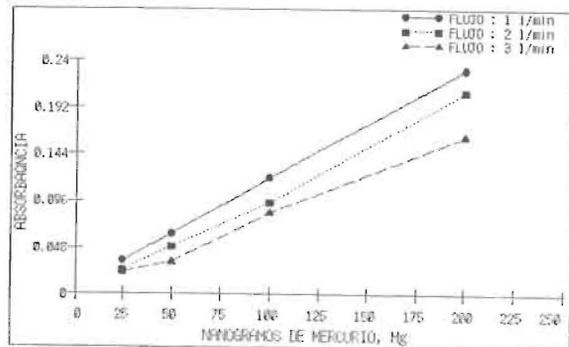


Figura No. 6 Relación de valores de Absorbancia con la Masa de Mercurio, Hg²⁺, a diferentes Flujos de Aire de Arrastre y Exp. Esc. X 2. Sistema de Medición SGM - B.

Del análisis de estos resultados se deduce que para una misma cantidad de mercurio (Hg²⁺), los valores de Absorbancia son inversamente proporcionales al Flujo de Aire de Arrastre y directamente proporcional al factor multiplicador de escala. Así como también se destaca, que los valores mayores de absorbancia ocurren a un flujo de Aire de Arrastre de 1 l/min (valor óptimo) para las diferentes masas de mercurio y distintas Expansiones de Escala. Se destaca que a Exp. Esc. X 3 se obtuvo la mayor sensibilidad, pero hay que hacer notar que con mucha frecuencia, el valor de cero absorbancia, (condición de calibración previa a una medición) era muy

inestable e incontrolable. Dificultad que no se presentó a Exp. Esc. X 2, siendo esta la seleccionada como óptima.

2. CARACTERISTICAS DE LA CURVA DE CALIBRACION TIPICA QUE RELACIONA VALORES DE ABSORBANCIA Y MASAS DE MERCURIO, EN EL SISTEMA GENERADOR B

La figura 7 ilustra la respuesta lineal de valores de absorbancia para diferentes masas de mercurio (Hg^{+2}) a las variables optimizadas del sistema generador B:

Flujo de Aire de Arrastre 1 l/min
Expansión de Escala X 2

Adicionalmente, para el valor de la Temperatura de Reacción se tomó la establecida como óptima en el sistema SGVM - A, es decir 25 °C.

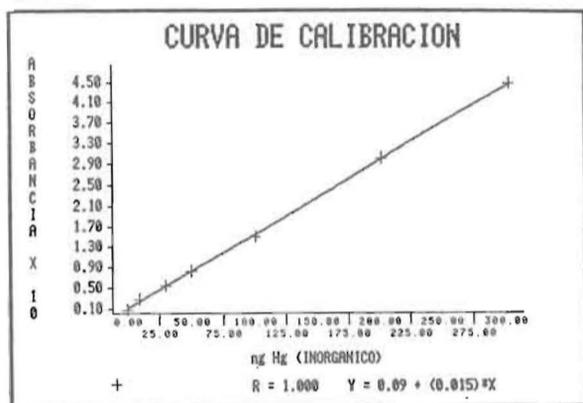


Figura No. 7 Curva de Calibración Típica de Reducción de Hg^{+2} en Solución de NaOH al 15 % p/v con $SnCl_4 \cdot 2H_2O$ 10 % p/v. Sistema de Medición SGVM - B. Exp. Esc. X 2.

La sensibilidad y límite de detección resultaron ser: 1.6 ng Hg^{+2} /1% Absorción (0.0044 unidades de absorbancia) y 3.9 ng Hg^{+2} respectivamente, relacionados con la Absorbancia para 10 ng Hg^{+2} , a un volumen de medición de 20.0 ml. El criterio para evaluar el límite de detección es el especificado para el sistema generador A.

En la calibración instrumental, se consideró aceptable cuando para 100 ng Hg^{+2} se lograba una absorbancia de 0.159 unidades aproximadamente, este par de relación lo denominamos "verificador de la sensibilidad".

Al comparar los valores de sensibilidad se ob-

tiene que el sistema generador B con un valor de 1.6 ng Hg^{+2} frente a 4.9 ng Hg^{+2} , con base a 1% de Absorción, ofrece la mejor sensibilidad. Así como también supera al generador de vapor de mercurio modelo MHS - 10 de la Perkin Elmer, que utiliza $NaBH_4$ como reductor, con un valor de sensibilidad de 4.68 ng Hg /1% Absorción, para 10 ml de volumen de medición.

Con respecto a los valores de límite de detección, el sistema generador B, con 3.9 ng Hg^{+2} , supera al sistema generador A, con 9.0 ng Hg^{+2} .

3. RESULTADOS DE LA CONCENTRACION DE MERCURIO ENCONTRADA EN AGUAS A NIVEL SUPERFICIAL EN EL LAGO DE MARACAIBO

(Area Frontal al Complejo Petroquímico El Tablazo, Fig. No. 8)

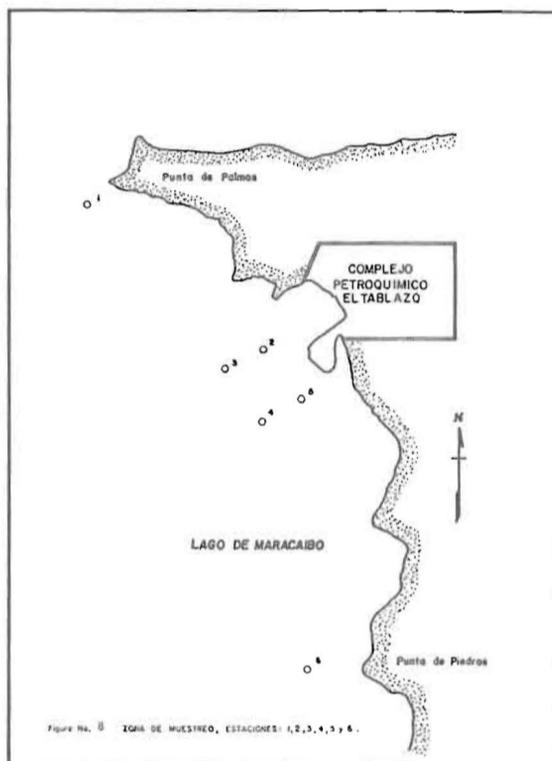


Figura No. 8 ZONA DE MUESTREO, ESTACIONES: 1, 2, 3, 4, 5, 6.

En las Tablas 2 - 3 se muestran los valores de concentración encontrados de mercurio inorgánico, orgánico y total. Del análisis de los mismos se concluyó que los valores promedios de concentración experimental en ng/l por especie, y muestreo fueron los siguientes:

Tabla No. 2 Concentración de Mercurio en muestras de agua tomadas a nivel de la superficie del Lago de Maracaibo (Área frontal al Complejo Petroquímico de El Tablazo). Muestreo: Julio 1986. Medición: Sistema SGVM - B.

Ubicación (Estación)	Concentración de Mercurio, ng/l		
	Inorgánico	Orgánico	Total
1	12	3	15
2	6	3	9
3	15	3	18
4	18	21	39
5	6	3	9
6	9	6	15

Tabla No. 3 Concentración de Mercurio en muestras de agua tomadas a nivel de la superficie del Lago de Maracaibo (Área frontal al Complejo Petroquímico El Tablazo). Muestreo: Septiembre 1986. Medición: Sistema SGVM - B.

Ubicación Número de Estación	Concentración de Mercurio, ng/l		
	Inorgánico	Orgánico	Total
1	7	5	12
2	109	33	142
3	18	9	27
4	86	77	163
5	35	4	39
6	30	12	42

Muestreo	Inorgánico	Orgánico	Total
Julio-1986	11.0	6.5	17.5
Sept.-1986	47.5	23.3	70.8

Comparando los valores de concentración en los dos muestreos del año 1986 se observaron las siguientes particularidades: la concentración promedio experimental de mercurio total en las muestras colectadas (en el mes de Septiembre) en la zona inmediata al punto de descarga (Estaciones 2, 3, 4 y 5), 92.8 ng/l, resultó superior al valor promedio de las muestras correspondientes al muestreo en Julio, el cual fue de 18.8 ng/l. Se observó el mismo comportamiento en las muestras de las estaciones 1 y 6 en las cuales, la concentración promedio experimental de mercurio total alcanzó 27.0 ng/l en las muestras tomadas en Septiembre, contra 15 ng/l de las colectadas en Julio.

Es de hacer notar que la concentración de la fracción orgánica del mercurio, la de mayor grado de peligro potencial, incrementó en las muestras tomadas en el mes de Septiembre. Así, el valor promedio de la concentración de mercurio orgánico en la zona inmediata al punto de descarga, fue de 30.8 ng/l en el mes de Septiembre, contra 7.5 ng/l obtenido en el mes de Julio. En las estaciones 1 y 6, la concentración promedio de mercurio orgánico fue de 27.0 ng/l en el mes de Septiembre, contra 15.0 ng/l registrada en las correspondientes al mes de Julio. Esto demuestra, sobre el conocimiento de que el mercurio vertido en el Lago producto de la actividad industrial es de naturaleza inorgánica, la existencia de un proceso biológico acelerado de metilación que en síntesis representa la conversión del mercurio inorgánico en las formas de metilmercurio (hidrosoluble) y dimetilmercurio (liposoluble) por acción bacteriana en condiciones anaeróbicas, y que ocurre a nivel del sedimento (11, 12). Las formas de mercurio orgánico mencionadas son poluentes potencialmente tóxicas que contaminan seriamente el cuerpo de agua, con una gran tendencia a acumularse a través de la cadena alimentaria acuática, la cual consumida por el hombre pone en peligro su salud. Para comprender el peligro que representan las cantidades de mercurio orgánico que en apariencia parecen ser insignificantes, en la literatura se reporta el estudio de la Enfermedad de Minamata (Japón, 1968), que determinó que el metilmercurio en la Bahía de Minamata (zona del primer incidente y el más importante de contaminación mercurial) estaba presente en el agua a una concentración baja no detectable, pero era absorbida por los peces y mariscos y concentrado biológicamente (8).

IV. CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados de los sistemas de generación de vapor de mercurio se derivan las siguientes conclusiones:

i. Los valores óptimos de los parámetros operacionales de los cuales depende la medición, son los siguientes:

i. Para el sistema generador A: flujo de aire de arrastre, 3 l/min; Velocidad de agitación, 300 rpm; Temperatura de reacción, 25 °C y tiempo de agitación, 90 s.

ii. Para el sistema generador B: flujo de aire de arrastre, 1 l/min; Expansión de escala X2 y

temperatura de reacción, 25 °C.

2. El sistema generador B mostró los mejores valores de sensibilidad y límite de detección: 1.6 ng Hg⁺²/1% de Absorción y 3.9 ng Hg⁺², respectivamente para un volumen de medición de 20.00 ml. El sistema generador A mostró una sensibilidad de 4.9 ng Hg⁺²/1% de Absorción y un límite de detección de 9.0 ng Hg⁺², para un volumen de medición de 50.00 ml. El sistema generador B supera en sensibilidad al generador de vapor de mercurio, modelo MHS - 10 de la Perkin Elmer.

3. Los valores de concentración de mercurio en muestras de agua, colectadas a nivel de la superficie del Lago de Maracaibo (Área Frontal al Complejo Petroquímico de El Tablazo) y evaluadas utilizando el Sistema General A de vapor de mercurio, para el muestreo de Julio-1986 fueron los siguientes: mercurio inorgánico (11.0), mercurio orgánico (6.5) y mercurio total (17.5). Mientras que para el muestreo de Septiembre-1986 se obtuvieron valores promedios de: mercurio inorgánico (47.5), mercurio orgánico (23.3) y 70.8 para el total.

V. LITERATURA CITADA

- 1) MINEZEWSKY, ET AL.: "Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis", John Wiley & Sons, Inc., New York (1982).
- 2) MIZUIKIC, A.: "Enrichment techniques for inorganic trace analysis". Springer - Verlag New York Inc., New York (1983).
- 3) GARCIA, ET AL.: *Analyst* 108, 1417 (1983).
- 4) DE MORA, S.J. and HARRISON, R.M.: *Anal.Chim.Acta*, 153, 307 (1983).
- 5) RUETER, J. and SCHWEDT, G., FRESSENIUS, Z.: *Anal. Chem.*, 311, 112 (1982).
- 6) McINTIRE, ET AL.: *J. Walter Pollution Control Fed.*, 55, 1144 (1983).
- 7) D'ITRI, P. and D'ITRI, P.: "Mercury Contamination", John Wiley and Sons. Chapter I, 15 (1977).
- 8) ORGANIZACION PANAMERICANA DE LA SALUD: "Riesgos del Ambiente Humano para la Salud". Publicación No. 329, Washington D.C., 20037 (1976).
- 9) JENSEN, S. and JERNELOV, A.: "Mercury Contamination in Man and his Environment. Behavior of Mercury in the Environment". International Office of Atomic Energy, Viena, Report No. 137 (1972).
- 10) ORGANIZACION PANAMERICANA DE LA SALUD: "Criterio de Salud Ambiental No. 1: Mercurio". Publicación Científica No. 362, Washington D.C.20037, E.U.A. 1976.
- 11) WOOD, J.M.: *Advanced Environmental. Sci.Technol*, 2 (1971).
- 12) JENSEN, S. and JERNELOV, A. *Nature* 223, (1969).
- 13) ORGANIZACION DE LAS NACIONES UNIDAS PARA LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACION: "Measurement and Monitoring of Pollutants in the Marine Environment", Rome, 4 - 10 December 1970.
- 14) Study Group of Mercury Hazards. *Environ.Research*, 4 (1971).
- 15) ORGANIZACION MUNDIAL DE LA SALUD: "Normas Internacionales para el Agua Potable", Tercera Edición, Ginebra (1972).
- 16) FERRER, A. y SULBARAN B.: Tesis de Grado. Ingeniería Química, LUZ, Maracaibo (1975).
- 17) ORTEGA, J.: "Contribución a la Determinación de la Línea Básica de Concentración de Metales Pesados, en las Aguas y Sedimento en la Bahía de El Tablazo del Lago de Maracaibo". Trabajo de Ascenso, Facultad de Ingeniería, LUZ (1977).
- 18) ORTEGA, ET AL.: "Control de la Concentración de Mercurio en Muestras de Agua y Sedimento Recolectadas en la Zona Frontal del Complejo Petroquímico de El Tablazo", Facultad de Ingeniería, LUZ, Maracaibo (1979).
- 19) ORTEGA, J.: "Evaluación de la Presencia de Mercurio en el Ecosistema Estuario de Maracaibo, período 1976 - 1983", Trabajo de Ascenso, Facultad de Ingeniería, LUZ, Maracaibo (1984).
- 20) OMANG, S.H.: *Anal. Chim. Acta*, Vol. 53, (1971).
- 21) HATCH, W.; OTT, W.: "Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry", *Analytical Chemistry*, 40, 14 (1968).
- 22) PRIETO, L.: "Determinación de mercurio con preconcentración por intercambio iónico y medición espectrofotométrica por absorción atómica sin llama". Tesis de Magister en Ingeniería Ambiental, LUZ, Maracaibo. Venezuela (1987).
- 23) MINAGAWA, K. and TAKIZAWA, Y.: *Analytica Chimica Acta*, 115 (1980).

Recibido el 11 de Marzo de 1988