

## PREPARACIÓN DE UN NUEVO CANDIDATO A MATERIAL DE REFERENCIA PARA LA MEDICIÓN DE MERCURIO EN SEDIMENTOS

Flora Mercader T.<sup>1,2</sup>, Josefina de Gyves M.<sup>2</sup>, Eduardo Rodríguez de S.M. G.<sup>2</sup>, M. Teresa de J. Rodríguez S.<sup>2</sup>, J. Antonio Guardado P.<sup>1</sup>, Marlene Burgos G.<sup>3</sup>

(1) Metrología de Materiales, CENAM, El Marqués, Qro. (2) Departamento de Química Analítica, D.E.Pg., Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria 04510, México, D. F. (3) Universidad Tecnológica del Estado de Querétaro, UTEQ, Querétaro, Qro.

Teléfono y fax: 01 55 56223792, correo electrónico: fmercader@correo.unam.mx

**Resumen:** Se presenta el proceso de preparación de un nuevo candidato a material de referencia, con matriz natural y compleja como son los sedimentos, siendo el mercurio (Hg) el elemento a medir debido a sus conocidos efectos nocivos y tóxicos para el ambiente y los humanos. El sedimento fue muestreado de la Presa "El Centenario" ubicada en Tequisquiapan, Qro, posteriormente, se procesó (secado, molienda, tamizado, homogeneizado y envasado) y se sometió a diferentes procedimientos para evaluar su humedad y homogeneidad física (distribución de tamaño de partícula). Se obtuvo un lote homogéneo físicamente ya que el 90% del volumen del sedimento presentó partículas menores a 41µm.

### 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos de las mediciones contaminantes en sedimentos es determinar si éstos se están acumulando de manera progresiva en el sedimento y así evaluar su efecto sobre el ambiente que rodea al cuerpo receptor de agua. Además del interés ambiental, tales mediciones también tienen repercusiones legislativas y en el ámbito de la salud pública<sup>[1]</sup>. Para garantizar la confiabilidad de éstas mediciones, se necesita un estricto control del proceso analítico involucrado.

Los materiales de referencia certificados (MRC) son una herramienta poderosa para el aseguramiento de la calidad y establecimiento de la trazabilidad de las mediciones analíticas<sup>[2]</sup>. Por tales razones, cada vez es más demandante el contar con una gran variedad de MRC de matrices naturales con valores certificados de los analitos de interés<sup>[3]</sup>.

Por otro lado, el mercurio es considerado como uno de los contaminantes más tóxicos que pueden presentarse en el ambiente<sup>[4]</sup>. Debido a los riesgos que representa, el mercurio se encuentra incluido en la lista de contaminantes de interés prioritario a escala mundial<sup>[5,6]</sup>. Debido a este interés, se seleccionó a este analito para su certificación en el sedimento candidato a ser un nuevo material de referencia.

En este trabajo se presenta la etapa de preparación del candidato donde se incluye la selección del sitio de muestreo, el muestreo, el procesamiento del material así como la medición de la distribución del tamaño de partícula para evaluar su homogeneidad física.

### 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 2.1 Lavado del Material

Todo el material que estuvo en contacto con el sedimento fue lavado con HNO<sub>3</sub> al 10% y enjuagado con agua desionizada de acuerdo con el procedimiento utilizado en el Área de Metrología de Materiales<sup>[7]</sup>.

#### 2.2 Equipo

A continuación se describe el equipo utilizado en la preparación del candidato a material de referencia.

Agitador Rotatorio de mallas ROTAP modelo RX-29. Molino de discos oscilantes, SPEX 8510 shaterbox. Homogeneizador giratorio de polvos con contenedor de mezclado de polietileno de alta densidad, con capacidad para 20 L. Vibrador-muestreador de polvos, de 10 plazas, marca Fritsch, modelo laborette 24. Divisor de polvos, marca Fritsch, modelo laborette 27. Balanza Mettler-Toledo, SR32001, con un alcance máximo de medición de 32100 g, resolución de 0,1 g.

Para las mediciones de humedad se utilizó una balanza Mettler-Toledo, modelo AT201, con un alcance máximo de medición de 205 g, resoluciones de 0,1 y 0,01 mg.

Para evaluar la distribución del tamaño de partícula se usó un analizador de partículas Malvern, modelo Mastersizer X, el cual utiliza el método de dispersión láser.

### 2.3 Definición Del Sitio de Muestreo del Sedimento

El sitio de muestreo seleccionado fue la presa “El Centenario” ubicada en el municipio de Tequisquiapan, Qro., (Figura 1). A esta presa, con capacidad de 10 150 000 m<sup>3</sup>, llega agua del río San Juan y pasa a lo largo de la zona urbana de Tequisquiapan, hasta conectar con la presa Paso de Tablas; siguiendo su caudal dentro del Estado de Hidalgo, a través del Río Moctezuma.

Este sitio se seleccionó considerando el historial analítico proporcionado por la Comisión Nacional del Agua (CNA) de Querétaro, de donde se sabe que el contenido de mercurio en distintos puntos de la presa se encuentra por debajo del límite máximo permitido (0,2 mg/kg de Hg). Adicionalmente, se hizo un muestreo previo, donde se corroboró esta información.

Aunque en la legislación mexicana no existe una norma donde se establezca el límite máximo permitido de mercurio en sedimentos, se tomó como referencia el valor de 0,2 mg/kg, de acuerdo a lo tolerado en un residuo sólido peligroso por su toxicidad al ambiente <sup>[8]</sup>.

### 2.4 Toma de muestra del Sedimento Candidato a MRC

Se hizo el muestreo del sedimento de acuerdo con las recomendaciones consultadas en la bibliografía <sup>[9]</sup>. Se tomaron 90 kg de sedimento con una pala de acero inoxidable, el material se colocó en cubetas de polietileno de alta densidad, se taparon y se transportaron hasta el laboratorio a 4°C de temperatura. El procesamiento del material se realizó en los laboratorios de las Divisiones de Materiales Cerámicos y Materiales Metálicos del CENAM.



**Figura 1.** Sitio de Muestreo. Presa “El Centenario”, Municipio de Tequisquiapan, Qro.

### 2.5 Secado

Debido a que el mercurio es un elemento volátil, el secado del sedimento se hizo exponiendo el material al aire a temperatura ambiente. El sedimento fue extendido sobre charolas y superficies de polietileno, mismas que fueron colocadas en un laboratorio equipado con lámparas de luz infrarroja que mantuvieron una temperatura promedio de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  y 35 % de humedad relativa. El sedimento fue mezclado manualmente dos veces al día con la finalidad de que estuviera bien aireado y se secara uniformemente. Mediante mediciones de peso, se llevó un registro de la pérdida de humedad del material. Este proceso duró trece días hasta la obtención de peso constante.

### 2.6 Molienda y Tamizado

Una vez que el sedimento se secó, se realizó un proceso manual de eliminación de piedras y tejido vegetal grande. Posteriormente, el material se molió por porciones en un molino de carburo de tungsteno, durante 5 segundos.

Con ayuda de un agitador rotatorio de mallas, el sedimento molido fue tamizado a través de un conjunto de mallas de acero inoxidable de diferentes tamaños de abertura (1 mm, 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$  y 63  $\mu\text{m}$ ). Las fracciones obtenidas se separaron para pesarlas y se guardaron en bolsas de polietileno. La fracción de interés para el desarrollo del candidato a material de referencia es la que tiene un tamaño de partícula menor a 63  $\mu\text{m}$ .

### 2.7 Homogeneización

Por la naturaleza del material, la homogeneización se llevó a cabo mediante dos procedimientos:

#### 2.7.1 Con un homogeneizador giratorio de polvos.

Se pesaron 5 kg. del material seco y se colocaron en el contenedor de polietileno del homogeneizador (Figura 2). El mezclado se hizo durante 3 horas a 45 rpm de velocidad.

#### 2.7.2 Con un vibrador y divisor de polvos.

La homogeneización se realizó siguiendo el protocolo resumido en la Tabla 1. Los 5 kg del material fueron divididos en 10 fracciones, numeradas del 1 al 10. Cada fracción fue dividida en 10 porciones, con ayuda de un divisor de polvos de 10 plazas (Figura 3)., y se recibieron en 10 frascos

identificados de acuerdo a la fracción de donde provienen. Así, el frasco denominado 2.1, es el frasco 2 que contiene material proveniente de la fracción 1. Posteriormente, la porción contenida en cada frasco se colocó en una bolsa diferente identificada con una letra de la A-J. Finalmente el contenido de cada bolsa fue pasado nuevamente por el divisor de polvos por tres ocasiones, para garantizar la homogeneidad en la bolsa.



**Figura 2.** Homogeneizador giratorio de polvos

**Tabla 1.** Protocolo de homogeneización

	Fracción									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	6.1	10.2	1.3	2.4	8.5	7.6	9.7	3.8	5.9	4.10
B	4.1	2.2	10.3	3.4	1.5	9.6	8.7	5.8	6.9	7.10
C	2.1	3.2	4.3	5.4	6.5	8.6	10.7	1.8	7.9	9.10
D	8.1	4.2	2.3	6.4	3.5	5.6	1.7	7.8	9.9	10.10
E	1.1	5.2	3.3	4.4	7.5	6.6	2.7	9.8	10.9	8.10
F	3.1	6.2	5.3	9.4	4.5	10.6	7.7	2.8	8.9	1.10
G	5.1	7.2	6.3	8.4	9.5	4.6	3.7	10.8	1.9	2.10
H	9.1	8.2	7.3	10.4	5.5	1.6	4.7	6.8	2.9	3.10
I	7.1	9.2	8.3	1.4	10.5	2.6	5.7	4.8	3.9	6.10
J	10.1	1.2	9.3	7.4	2.5	3.6	6.7	8.8	4.9	5.10

## 2.8 Envasado

El envasado se hizo en frascos de vidrio ámbar previamente lavados. Se colocó un disco de teflón en la tapa para evitar pérdidas del analito. Al pasar

el contenido de cada bolsa 3 veces por el divisor de polvos, se obtuvieron 10 porciones por bolsa, cada porción fue vaciada en un frasco de vidrio ámbar. Se taparon las botellas y se les colocó un sello de plástico en la tapa, se identificaron con un número, se empacaron con dos bolsas de polietileno y se guardaron en un almacén con temperatura y humedad controlada. Se obtuvieron 100 frascos con 50 g de sedimento cada uno. Del total del lote se hizo un muestreo aleatorio estratificado, reservando 5 frascos para los estudios de homogeneidad y humedad, 12 frascos para evaluar la estabilidad, 5 frascos para la certificación del analito y 2 para el desarrollo de los métodos de digestión y medición.



**Figura 3.** Divisor de Polvos

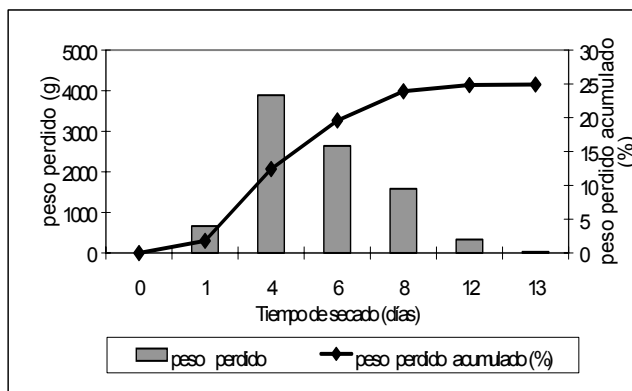
## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Control del Proceso de Preparación del Candidato a Material de Referencia

#### 3.1.1 Secado

Como parte de la evaluación del proceso de secado se llevó un registro de la pérdida de peso del sedimento ocasionado por la disminución en el contenido de agua. En la Figura 4 se presenta la gráfica del peso perdido así como el porcentaje de peso perdido acumulado contra los días que duró el proceso de secado. Después de 13 días se mantuvo constante el peso, por lo que se dio por terminado el secado y el sedimento estuvo listo para pasar a la siguiente etapa de molienda y tamizado.

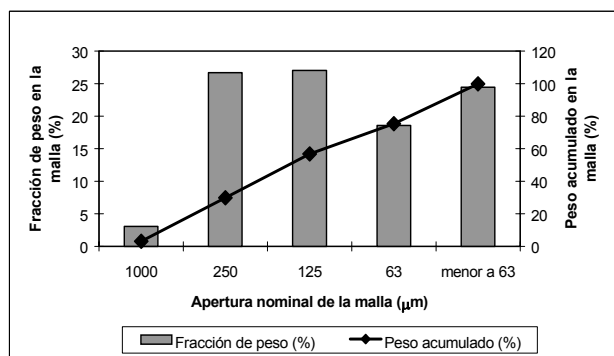
Es importante señalar que del peso total del sedimento se pierde aproximadamente un 25% por secado del material. Esto debe considerarse para evaluar los rendimientos del proceso de preparación de un candidato a material de referencia.



**Figura 4.** Representación gráfica de los resultados obtenidos en el proceso de secado del sedimento.

### 3.1.2 Molienda y Tamizado

En el proceso de molienda y tamizado se registraron los pesos de las fracciones obtenidas al pasar las mallas seleccionadas. La Figura 5 muestra la fracción de peso de material y el peso acumulado en cada una de las mallas. Así podemos observar que de la porción de interés, menor a 63  $\mu\text{m}$ , se obtiene un rendimiento del 25 %. Si se requiere incrementar el rendimiento, sería necesario incrementar el tiempo de molienda, pero al mismo tiempo se tendría que evaluar el efecto sobre la contaminación del material.



**Figura 5.** Distribución del tamaño de partícula de acuerdo con la apertura nominal de las mallas

## 3.2. Resultados obtenidos en el material envasado

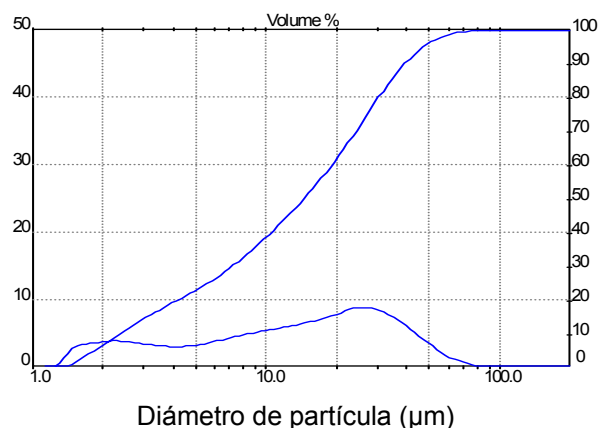
### 3.2.1 Homogeneización

Utilizando el analizador de partículas, se determinó la distribución del tamaño de partícula en el lote del material ya envasado, para evaluar su homogeneidad física. Se hizo un muestreo de 5 botellas en forma aleatoria y estratificada y se midieron de forma independiente por triplicado durante 3 días. A los resultados obtenidos se les aplicó un análisis de varianza de un factor, el cual se muestra en la Tabla 2. La prueba F indica que  $F < F_{\text{crítica}}$  para un  $\alpha=5\%$ , por lo tanto se considera que la distribución del tamaño de partícula es homogénea en el lote preparado.

**Tabla 2.** Análisis de varianza de un factor aplicado a los datos obtenidos en la medición del tamaño de partícula.

Origen de las Variaciones	$\sum x^2$	G. L.	$\overline{x^2}$	F	P	F crítico
Entre grupos	0.118	4	0.029	0.384	0.815	3.478
Dentro de los grupos	0.769	10	0.076			
Total	0.887	14				

En la Figura 6 se observa la distribución del tamaño de partícula en las muestras analizadas del sedimento candidato a material de referencia. De esta gráfica destaca que el 90% del volumen acumulado del sedimento, presenta tamaños de partícula menores a 41  $\mu\text{m}$ .



**Figura 6.** Frecuencia de tamaños de partícula del sedimento candidato a material de referencia

### 3.2.2 Medición de Humedad

Las mediciones de humedad de lote se hizo aplicando el procedimiento D 3976-88 ASTM "Standard Practice for Preparation of Sediment Samples for Chemical Analysis".

Se tomaron 5 botellas del lote, de cada una se hicieron 3 mediciones. El valor promedio obtenido fue de 5,9 % con una desviación estándar relativa de 2,3%.

## 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se describen y evalúan las operaciones físicas realizadas para la obtención de un nuevo candidato a material de referencia que permita la medición de mercurio en sedimentos.

Puesto que el material es homogéneo físicamente, en cuanto a la distribución del tamaño de partícula, es posible continuar con el siguiente paso en la preparación de un material de referencia, el cual

consiste en evaluar la homogeneidad química del candidato para posteriormente iniciar el proceso de certificación.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo logístico y técnico proporcionado por el Área Técnica de la Comisión Nacional del Agua de Querétaro para realizar el muestreo del sedimento.

Al Centro Nacional de Metrología por el apoyo logístico, técnico y económico para la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM por el apoyo económico brindado.

## 6. REFERENCIAS

- [1] U. Försten, Traceability of sediment analysis, Trends Anal. Chem., 2004, 23, 3, 217-236.
- [2] ISO Guide 33, Uses of Certified Reference Materials, 1989.
- [3] Guillebon, B; Pannier, F.; Seby, F.; Quevauviller, Ph.; Production and use of reference materials for environmental analyses: conclusions of a workshop, Trends Anal. Chem., 2001, 20, 3, 160-166.
- [4] Mitra, S., Mercury in the Ecosystem, Trans Tech Publications, Switzerland, 1986.
- [5] Quevauviller, Ph, Fresenius' J. Anal. Chem., 1996, 354, 515.
- [6] Hagreen, L.; Kulperger, L.; Mercury in the Great Lakes Basin. Background paper. Final Report, emitido por North American Commission for Environmental Cooperation, 2004, <http://www.cec.org>, fecha de consulta: 17 de junio 2004.
- [7] 600-ACP-018, Procedimiento para la limpieza del material utilizado en el área de Metrología de Materiales, Centro Nacional de Metrología (CENAM).
- [8] NOM 052-ECOL/93, que establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
- [9] U.S. EPA. 2001, Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological Analyses: Technical Manual. EPA 823-

B-01-002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, D.C.