



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**DESARROLLO DE NUEVOS MÉTODOS DE PRECONCENTRACIÓN EN LÍNEA
A BASE DE MATERIALES POLIMÉRICOS PARA LA MEDICIÓN DE
MERCURIO EN SEDIMENTOS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

FLORA EMPERATRIZ MERCADER TREJO



TUTOR: DRA. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK 2006



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Takeshi Ogawa Murata
Primer vocal	Dr. José Manuel Saniger Blesa
Segundo vocal	Dra. Larissa Alexandrova Zarubina
Tercer vocal	Dra. María Aurora Armienta Hernández
Secretario	Dr. Ricardo Navarro Mendoza
Primer suplente	Dra. Alma Luisa Revilla Vázquez
Segundo suplente	Dr. Julio César Aguilar Cordero

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO

Laboratorio 113, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM

TUTOR:

Dra. Josefina de Gyves Marciniak

SUSTENTANTE:

M. en C. Flora Emperatriz Mercader Trejo

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca doctoral otorgada en el periodo del año 2002 al 2005.

A la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) de la UNAM por el complemento económico recibido.

Al Centro Nacional de Metrología (CENAM), por el apoyo otorgado bajo el programa de Sistema de Desarrollo Profesional (SIDEPRO).

Se agradece el apoyo financiero recibido a través de los siguientes proyectos:

PAPIIT-DGAPA (UNAM) No. IN 106802
CONACyT 38061-U
Programa de Apoyo a Estudios de Posgrado (PAEP-UNAM)

A la Comisión Nacional del Agua, Delegación Querétaro, por el apoyo logístico y técnico en el muestreo del sedimento de la Presa el Centenario.

Al Centro Experimental Oaxaca del Servicio Geológico Mexicano por su atenta contribución a éste trabajo.

A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak por la dirección, análisis y evaluación de ésta tesis.

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por el seguimiento y aportaciones efectuadas a este trabajo.

Al Dr. Juan Antonio Guardado Pérez y a la Dra. Alma Revilla Vázquez quienes formaron parte del comité tutorial y fueron guía de éste proyecto.

Al Profesor Jan Åke Jönsson del departamento de Química Analítica de la Universidad de Lund, Suecia, por las facilidades ofrecidas para la adquisición de la celda de permeación de flujo continuo.

A los miembros del Área de Metrología de Materiales del CENAM por su participación técnica en la preparación del candidato a material de referencia y caracterización de los materiales sorbentes.

Al M. en C. Raúl Herrera por los análisis por microscopía electrónica de barrido y por sus valiosos comentarios y contribuciones a este trabajo.

A la M. en C. María Teresa de Jesús Rodríguez Salazar por su asistencia en el muestreo del sedimento.

A la Q. Margarita Portilla Bauza de la Unidad de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química (UNAM) por la realización de los análisis térmicos

A la Q.I. Cecilia Salcedo de la Unidad de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química (UNAM) por la realización de los análisis por difracción de rayos X

A los M. en C. Atilano Gutiérrez Carrillo y Marco Antonio Vera Ramírez del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), Unidad Iztapalapa por la realización de los espectros de RMN.

A la TSU Marlene Burgos Gracida y TSU Daniel Fernando Mejía Montiel egresados de la Universidad Tecnológica del Estado de Querétaro.

A los H. Miembros del Jurado quienes a través de la revisión de la presente tesis realizaron grandes observaciones y aportaciones.

A Dios, a mi familia en especial a mi madre, a mi esposo Raúl, y a nuestros hijos María Fernanda, Ana Paula y Raúl Emilio. Gracias por su amor, paciencia, apoyo y comprensión.

El desarrollo de esta tesis dio origen a las siguientes publicaciones y trabajos:

ARTÍCULOS:

- CVAAS determination of naturally occurring levels of mercury in sediments after on line preconcentration with a sol-gel sorbent doped with CYANEX 301, F. Mercader-Trejo, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, Journal of Analytical Atomic spectrometry, 2005, **20**, 1212 - 1217

CONGRESOS

- “Preparación de un nuevo material de referencia candidato para la medición de mercurio en sedimentos”, Flora Mercader T., Josefina de Gyves M., Eduardo Rodríguez de S.M.G., M.Teresa de J. Rodríguez S., J. Antonio Guardado P., Marlene Burgos G., Simposio de Metrología, 25-27 de Octubre del 2004, Querétaro, Qro., México.
- Extraction of Mercury (II) by Sol-Gel Sorbents doped with Sulfur Containing Extractants”, F. Mercader T., J. de Gyves M., E. Rodríguez de S.M.G., Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied spectroscopy, 27 de Febrero al 4 de Marzo del 2005, Orlando, Florida, USA.
- New Cyanex 471X sol-gel material applied to develop a preconcentration method for CVAAS mercury determination in soils and sediments. F. Mercader T., J. de Gyves M., E. Rodríguez de S.M.G., Pittsburgh Conference and Exposition on Analytical Chemistry and Applied spectroscopy, trabajo aceptado para presentarse en Pittcon 2006.

CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	3
I. INTRODUCCIÓN	5
II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	7
1. OBJETIVO GENERAL	7
2. OBJETIVOS PARTICULARES	7
3. HIPÓTESIS DE TRABAJO	7
III. MARCO TEÓRICO	8
1. EXTRACCIÓN CON MEMBRANAS	8
1.1 Definición de Membrana	8
1.2 Tipos de Transporte	9
1.3 Procesos de extracción con membranas	9
1.4 Clasificación de las técnicas de extracción con membranas	11
1.5 Dispositivos para la extracción con membranas.	12
1.6 Aplicaciones analíticas de las extracciones con membranas.	13
2. EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA	14
2.1 Mecanismos de retención de los analitos en el sorbente	14
2.2 Configuraciones para la aplicación de la EFS	16
2.3 Etapas de la EFS	17
2.4 Uso de materiales poliméricos en la EFS	18
2.5 Aplicaciones de la EFS para la preconcentración de mercurio	19
3. MATERIALES SOL-GEL	22
3.1 Proceso sol-gel	22
3.2 Etapas del proceso sol-gel	23
4. EXTRACTANTES ESTUDIADOS	32
4.1 Propiedades	32
4.2 Aplicaciones del CYANEX 301	33
4.3 Aplicaciones del CYANEX 471X	33
5. TÉCNICA INSTRUMENTAL PARA LA MEDICIÓN DE MERCURIO	35
6. MATERIALES DE REFERENCIA	37

6.1 Definiciones	37
6.2 Importancia de los Materiales de Referencia	37
7. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS	40
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
1. REACTIVOS	41
2. MATERIALES DE REFERENCIA	41
3. INSTRUMENTOS	42
4. PROCEDIMIENTO	43
4.1 Muestreo y procesamiento de un sedimento de presa	43
4.2 Digestión de las muestras de sedimento	44
4.3 Extracción de Hg con Membranas Poliméricas de Inclusión (MPI)	45
4.3.1 Preparación de las MPI	45
4.3.2 Comportamiento Extractivo de las MPI en celdas de dos compartimentos	45
4.3.3 Extracción con MPI en celdas de flujo continuo fuera de línea.	47
4.4 Extracción de Hg con materiales sol-gel	47
4.4.1 Preparación de los materiales sorbentes mediante el proceso sol-gel	47
4.4.2 Caracterización de los geles	48
4.4.3 Comportamiento extractivo de los geles fuera de línea	49
4.4.4 Optimización del proceso de preconcentración de mercurio en línea	51
4.4.5 Validación de los métodos de preconcentración desarrollados	54
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
1. MUESTREO Y PROCESAMIENTO DE UN SEDIMENTO DE PRESA	57
1.1 Secado	57
1.2 Molienda y tamizado	57
1.3 Homogeneización	59
1.4 Medición de Humedad	61
2. EXTRACCIÓN DE Hg(II) CON MPI	62
2.1 Optimización de la composición de las MPI	62
2.1.1 Cantidad de TAC	62
2.1.2 Cantidad de CYANEX 471X	63
2.1.3 Cantidad de NPOE	63
2.2 Selectividad de las MPI	65
2.3 Estabilidad de las MPI	66
2.4 Extracción con MPI en celdas de flujo fuera de línea.	67
3 EXTRACCIÓN DE Hg(II) CON MATERIALES SOL-GEL	69
3.1 Caracterización de los geles dopados con extractantes sulfurados	69

3.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)	69
3.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)	69
3.1.3 Sistema de Análisis Térmicos	71
3.1.4 Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	74
3.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	79
3.1.6 Análisis de Porosidad por BET	82
3.1.7 Resonancia Magnética Nuclear	84
3.2 Evaluación del comportamiento extractivo de los geles fuera de línea	86
3.2.1 Extracción de Hg en columna	86
3.2.1.1 Efecto de diferentes eluyentes	86
3.2.1.2 Efecto de la concentración de extractante en los geles	86
3.2.2 Extracción de Hg en “batch”	87
3.2.2.1 Cinética de la reacción de extracción	87
3.2.2.2 Homogeneidad de los geles	88
3.2.2.3 Efecto de la concentración de extractante	89
3.2.2.4 Efecto de la concentración de mercurio en fase acuosa	93
3.3 Optimización del proceso de preconcentración de mercurio en línea	95
3.3.1 Flujo de argón	95
3.3.2 Concentración del eluyente	96
3.3.3 Flujo del eluyente y reductor	97
3.3.4 Tiempo de preconcentración	97
3.3.5 Tiempo de elución	99
3.3.6 Durabilidad de la columna	99
3.4 Validación de los métodos desarrollados	101
3.4.1 Límite de detección (L.D.) y cuantificación (L.C.)	101
3.4.2 Intervalo lineal, de trabajo y sensibilidad	101
3.4.3 Factor de Enriquecimiento (FE)	103
3.4.4 Selectividad	104
3.4.4.1 Estudio de Interferencias	104
3.4.4.2 Efecto de matriz	107
3.4.5 Exactitud	108
3.4.5.1 Precisión	108
3.4.5.1 Veracidad	109
VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	113
1. CONCLUSIONES	113
2. PERSPECTIVAS	114
VII. REFERENCIAS	115

LISTA DE FIGURAS

Figura III.1 Diagrama esquemático de un proceso de separación con membranas.	8
Figura III.2 Gradientes de concentración en un proceso de extracción con membrana.	10
Figura III.3 Diagrama esquemático de la celda de permeación de dos compartimentos.	12
Figura III.4 Diagrama esquemático de una celda de permeación de flujo continuo.	13
	31
Figura III.5 Representación esquemática de anillos de siloxano a partir de TEOS.	31
Figura III.6. Estructura química de: a) CYANEX 301 y b) CYANEX 471X	32
Figura III.7 Espectrómetro de absorción atómica con sistema de inyección de flujo para la medición de mercurio por generación de vapor frío.	36
Figura IV.1 Ubicación de los sitios de muestreo en la Presa el Centenario	44
Figura IV.2 Diagrama esquemático de la válvula de 5 puertos del FIAS para la determinación de Hg por CV-AAS. E, eluyente; W, residuos; R, reductor; BM, bloques de mezclado; M, muestra proveniente del automuestreador; P1 y P2, Bomba peristáltica 1 y 2.	52
Figura IV.3 Columna de preconcentración de Hg acoplada al sistema FIAS-EAA	53
Figura V.1 Pérdida de peso durante el proceso de secado del sedimento.	58
Figura V.2 Distribución del tamaño de partícula de acuerdo con la apertura nominal de las mallas	58
Figura V.3 a) Homogeneizador giratorio de polvos b) Divisor de polvos	59
Figura V.4 Distribución de tamaños de partícula en el sedimento candidato a material de referencia	61
Figura V.5 Efecto de la cantidad de TAC sobre el flujo de Hg(II) a través de la MPI. Membrana: 0.01 g de CYANEX 471X, 0.06 g de NPOE. Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.	63
Figura V.6 Transporte de Hg(II) a través de MPI en ausencia de CYANEX 471X. 0.015 g de TAC, 0.06 g de NPOE, Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.	64
Figura V.7 Efecto de la cantidad de CYANEX 471X en la MPI sobre transporte de Hg(II). 0.015 g de TAC, 0.06 g de NPOE, Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, tiempo= 300 s.	64
Figura V.8. Transporte de Hg (II) a través de MPI en ausencia de NPOE. 0.001 g de CYANEX 471X, 0.015 g de TAC, Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.	64
Figura V.9. Efecto de la cantidad de NPOE en MPI sobre el transporte de Hg(II). 0.001 g de CYANEX 471X, 0.015 g de TAC, Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, tiempo= 300 s.	64
Figura V.10 Transporte de Hg(II) a través de MPI bajo condiciones óptimas de composición de la membrana. 0.015 g de TAC, 0.07 g de NPOE, 0.001 g de CYANEX 471X, Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.	65
Figura V.11 Estabilidad de las MPI, a) enjuague con agua b) enjuague con NaCl 0.2 mol L^{-1} a pH 12.3	67
Figura V.12 Difractograma de los geles con CYANEX 471X	70
Figura V.13 Difractograma de los geles con CYANEX 301	70
Figura V.14 Difractograma de los materiales sol-geles a ángulos bajos ($2\theta=0.5-5$)	71
Figura V.15 Resultados de DSC en el gel blanco	72
Figura V.16 Resultados de DSC en el gel con CYANEX 301X (87%)	73
Figura V.17 Resultados de DSC en el gel con CYANEX 471X (75%)	73
Número de onda (cm^{-1})	75
Figura V.18 Espectros FTIR de los geles blanco y con bajo contenido de extractante	75
Figura V.19 Espectros FTIR de los geles con alto contenido de CYANEX 301.	76
Número de onda (cm^{-1})	77

Figura V.20	Desplazamiento de la banda –P=S en gel-CYANEX 301 con Hg	77
Figura V.21	Espectros FTIR de los geles con alto contenido de CYANEX 471X	78
Figura V.22	Imágenes por SEM del gel blanco obtenidas a a) 25X, b) 250X, c) 10000X y d) 25000X.	79
Figura V.23	Imágenes por SEM del gel con CYANEX 301 (0.02% m/m) obtenidas a: a) 25X, b) 250X, c) 10000X y d) 25000X.	80
Figura V.24	Imágenes por SEM del gel con CYANEX 471X (1.8% m/m) obtenidas a: a) 25X, b) 250X, c) 3000X y d) 5000X.	81
Figura V.25	Distribución del tamaño de poro en los geles.	83
Figura V.26	Isotermas de adsorción-desorción de los geles sorbentes. a) blanco, b) Gel CYANEX 301, c) Gel CYANEX 471X, d) Gel CYANEX 471X lavado	83
Figura V.27	Espectros de RMN. a. blanco, b. Gel-CYANEX 301, c. Gel CYANEX 471X	85
Figura V.28	Efecto del tiempo de agitación sobre el coeficiente de distribución. a) Gel con Cyanex 301 ($0.57 \text{ mmol kg}^{-1}$) b) Gel con Cyanex 471X (75 mmol kg^{-1}).	88
Figura V.29	Variación del log D con respecto a la cantidad de gel. Geles con a) CYANEX 301, b) CYANEX 471X	89
Figura V.30	Variación del log D con respecto al log[extractante]. Geles con a) CYANEX 301, b) CYANEX 471X	90
Figura V.31	Diagrama de distribución de especies. $[\text{Hg(II)}] = 0.25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 0.7 \text{ mol L}^{-1}$	91
Figura V.32	Efecto de la concentración de mercurio en fase acuosa sobre la capacidad de carga de los geles con CYANEX 301 (a) y 471X (b).	94
Figura V.33	Efecto del flujo de argón sobre la señal de absorbancia para una disolución de $0.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) en HNO_3 5% v/v.	95
Figura V.34	Efecto de la concentración de HCl sobre la señal de absorbancia para una disolución de $0.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) en HNO_3 5% v/v	96
Figura V.35	Efecto de la velocidad de la bomba peristáltica (flujo de HCl y NaBH_4) sobre la señal de absorbancia para una disolución de $0.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) en HNO_3 5% v/v	97
Figura V.36	Efecto del tiempo de preconcentración sobre la señal de absorbancia para una disolución de $0.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) en HNO_3 5% v/v	98
Figura V.37	Efecto del tiempo de elución sobre la señal de absorbancia para una disolución de $0.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) en HNO_3 5% v/v	99
Figura V.38	Durabilidad de la columna empacada con gel-CYANEX 471X.	100
Figura V.39	Durabilidad de la columna empacada con gel-CYANEX 301.	100
Figura V.40	Identificación del intervalo lineal	102
Figura V.41	Gráfico de los residuales a) con todos los puntos b) eliminando 2 puntos	103
Figura V.42	Curvas de calibración para el cálculo del Factor de Enriquecimiento (FE)	104
Figura V.43	Diagrama de distribución de especies en función de la concentración de cloruros.	107
Figura V.44	Comparación de los métodos de medición de Hg en sedimentos	111

LISTA DE TABLAS

Tabla III.1. Aplicaciones de la EFS para la preconcentración de mercurio	20
Tabla III.2. Efecto de los catalizadores en el tiempo de gelación del TEOS	24
Tabla III.3. Propiedades físicas de los extractantes CYANEX 301 y CYANEX 471X	32
Tabla III.4. Materiales de Referencia de sedimento	39
Tabla IV.1 Programa de digestión de los sedimentos por microondas	44
Tabla IV.2. Condiciones experimentales óptimas para la medición de mercurio por CV-AAS	54
Tabla V.1. Protocolo de homogeneización	60
Tabla V.2. Análisis de varianza de un factor aplicado a los datos de la medición del tamaño de partícula.	60
Tabla V.3. Evaluación de la selectividad de las MPI. Factores de Separación	66
Tabla V.4. Extracción de Hg con MPI en celda de flujo fuera de línea. Alimentación: sedimento digerido con HNO ₃ con 50 µg L ⁻¹ de Hg. Recuperación: NaCl 0.2 mol L ⁻¹ , pH 12.3, Flujo 1 mL min ⁻¹ .	68
Tabla V.5. Propiedades de los poros de los geles sorbentes	82
Tabla V.6. Desplazamientos químicos (ppm) y fracciones (%) de las especies Q ⁿ	84
Tabla V.7. % de Recuperación con diferentes disoluciones	86
Tabla V.8. Influencia de la concentración de extractante sobre los % E y %R	87
Tabla V.9. Valores de las constantes de equilibrio para la extracción de Hg(II) con CYANEX 301 y 471X en los geles.	92
Tabla V.10 Valores publicados para constantes de extracción de Hg con CYANEX 471X y 301.	93
Tabla V.11 Relación del tiempo de preconcentración con la frecuencia de medición y volumen de muestra.	98
Tabla V.12 Límite de detección y cuantificación	101
Tabla V.13. Iones estudiados como interferencias en los métodos de preconcentración	105
Tabla V.14. Efecto de los cloruros sobre la señal de mercurio	107
Tabla V.15. Características de las curvas de calibración obtenidas por adición de patrón.	108
Tabla. V.16. Evaluación de la precisión de los métodos de preconcentración	109
Tabla V.17. Evaluación de la veracidad de los métodos de preconcentración	110
Tabla IV.18. Condiciones experimentales para la medición de mercurio por ICP-MS y CV-AFS	110
Tabla V.19. Uso de métodos alternos para evaluar la veracidad de los métodos	111
Tabla V.20. Comparación de métodos utilizando regresión lineal	112

RESUMEN

Es conocido que aun a bajas concentraciones, el mercurio es un elemento altamente tóxico para los organismos vivos, que puede estar presente en el ambiente por causas naturales o antropogénicas. Esto conlleva a desarrollar y validar métodos analíticos que permitan medir, con confiabilidad, contenidos de mercurio a nivel de trazas (ng L^{-1}) en diversas matrices ambientales.

En este trabajo se prepararon nuevos materiales poliméricos (membranas poliméricas de inclusión y materiales sol-gel) utilizando CYANEX 471X (sulfuro de triisobutil fosfina) y CYANEX 301 (ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico) como extractantes, con la finalidad de aplicarlos como medio de extracción y preconcentración de mercurio. Ambos materiales fueron estudiados en relación a su capacidad extractiva frente al mercurio, presente en medios nitratos. Por ser un sistema con mayor eficiencia, especialmente desde el punto de vista cinético, se seleccionaron los materiales sol-gel para desarrollar metodologías aplicables a la medición de mercurio en sedimentos con contenidos naturales de este metal.

Los materiales sol-gel fueron caracterizados mediante experimentos de extracción en fase sólida fuera de línea y a través de diferentes técnicas analíticas como son: espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, de las siglas en inglés), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM, de las siglas en inglés), fluorescencia de rayos X (FRX), análisis térmicos, resonancia magnética nuclear (RMN) y medición de superficie específica mediante el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Los materiales sol-gel, fueron utilizados como sorbentes en extracción en fase sólida, se empaquetaron en mini-columnas y se acoplaron en línea con un espectrómetro de absorción atómica (AAS, por sus siglas en inglés) a través de un sistema de inyección de flujo (FIAS, de las siglas en inglés), para la medición de mercurio por generación de vapor frío. Se estudiaron diferentes variables físicas y químicas que afectan el desempeño del sistema de preconcentración y medición de Hg, como son: flujos de argón, de eluyente y reductor, tiempos de preconcentración y de elución, concentración del eluyente, evaluando además los ciclos de uso de la columna de preconcentración.

Los métodos desarrollados fueron validados obteniendo los siguientes parámetros de desempeño: intervalo lineal de $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $3.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Hg, límite de detección $<33 \text{ ng L}^{-1}$, límite de cuantificación $<66 \text{ ng L}^{-1}$, precisión en términos de repetibilidad, expresada como % de desviación estándar relativa, $<1.5\%$ para $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ y $<1.8\%$ para $1 \mu\text{g L}^{-1}$, la exactitud fue evaluada mediante el uso de los materiales de referencia de suelos y sedimentos SRM 2709, GSD-9 y GSD-11 y por comparación de los resultados con los obtenidos mediante espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS, de las siglas en inglés) y espectrometría de fluorescencia atómica con generación de vapor frío (CV-AFS,

de las siglas en inglés), como técnicas alternativas de medición. El factor de enriquecimiento fue de 16, con una frecuencia de muestreo de 30 h^{-1} , con una eficiencia de preconcentración de 8 min^{-1} y un índice de consumo de 0.6 mL. Se realizó un estudio del efecto de diferentes interferencias como son: Cr, Ni, Cu, As, Pb, Co, Zn, K, Mg, Ca, Fe, Na, Al y cloruros. Así mismo, se aplicaron los métodos desarrollados en la medición de mercurio en un sedimento de presa, candidato a material de referencia, con contenidos naturales de este metal.

ABSTRACT

It is well known that even at low contents, mercury is a highly toxic element for the living organisms, that can be present in the environment by natural or antropogenic causes. This entails to develop and to validate analytical methods that allow to measure, with reliability, mercury contents at level of traces (ng L^{-1}) in diverse environmental matrices.

In this work, new polymeric materials were prepared (polymer inclusion membranes and sol-gel materials) using CYANEX 471X (triisobutylphosphine sulfide) and CYANEX 301 (bis (2,4,4-trimethylpentil) dithiophosphinic acid) as extractants, with the purpose of applying them like extraction and preconcentration medium of mercury. Both materials were studied with respect to their extractive capacity against mercury, presents in nitrates medium. Being a system with greater efficiency, especially from the kinetic point of view, sol-gel materials were selected to develop methodologies applicable to mercury measurement in sediments with naturally occurring contents of this metal. The extractive properties of the sol-gel materials were characterized by means of off-line solid-phase extraction experiments. An attempt to correlate these extractive properties with structural characteristics of the material was done through the characterization of the materials with several analytical techniques: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), X Ray Fluorescence (XRF), thermal analyses, Nuclear Magnetic Resonance (RMN) and measurement of specific surface by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.

Sol-gel materials were also used as sorbentes in on-line solid phase extraction experiments. In such case, they were packed in mini-columns and coupled on line with an atomic absorption spectrometer (AAS) through a flow injection system (FIAS), for the mercury measurement by cold vapour generation. Different physical and chemical variables, affecting the performance of the preconcentration and measurement system were studied, as they are: argon, eluent and reductant flow rates, preconcentration and elution times, eluent concentration, and the cycles of use of the preconcentration column.

The developed methods were validated, the following parameters of performance were obtained: linear interval from $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ to $3.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of Hg, detection limit $<33 \text{ ng L}^{-1}$, quantification limit $<66 \text{ ng L}^{-1}$, precision like repetibility, expressed as % relative standard deviation, $<1.5\%$ for $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ and $<1.8\%$ for $1 \mu\text{g L}^{-1}$, the accuracy was evaluated using soil and sediments reference materials, SRM 2709, GSD-9 and GSD-11, and by comparison of the results with the obtained ones by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and atomic fluorescence spectrometry with cold vapour generation (CV-AFS), like alternative techniques of measurement. The enrichment factor was 16, with a sampling frequency of 30 h^{-1} , with a concentration efficiency of 8 min^{-1} and the consumptive

index was 0.6 mL. The effect of different possible interferences (Cr, Ni, Cu, As, Pb, Co, Zn, K, Mg, Ca, Fe, Na, Al and chlorides) was studied. Finally, the developed methods were applied for mercury measurement in basin sediment with natural contents of this metal, considered as a candidate of reference material.

I. INTRODUCCIÓN

El mercurio es un metal tóxico que puede estar presente en el ambiente de manera natural. Este elemento ha sido encontrado a niveles de trazas en muchos minerales, como las rocas continentales con un promedio de 80 mg kg^{-1} de Hg. El contenido de mercurio en suelos varía dependiendo de la zona geológica encontrándose en el intervalo de $0.01\text{-}0.5 \text{ mg kg}^{-1}$. En tejidos vegetales, la concentración de Hg abarca el intervalo de $30\text{-}70 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, mientras que en aguas, los contenidos típicos de mercurio se presentan de 0.0001 a $2.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Una vez que el mercurio llega a un cuerpo receptor de agua (ríos, lagos, lagunas etc), éste puede ser adsorbido por el sedimento de dicho lugar. Consecuentemente, el contenido de mercurio en este tipo de muestras ambientales, es un buen indicador de la contaminación de un ecosistema, ya que los sedimentos pueden actuar como una fuente o como un depósito de este metal². A pesar de que no existe una normatividad relacionada con la contaminación de mercurio en sedimentos, se puede considerar que un lugar está contaminado cuando el contenido de mercurio excede su nivel natural ($20\text{-}100 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$)³.

Para medir mercurio en sedimentos con contenidos naturales, es necesario contar con técnicas analíticas instrumentales suficientemente sensibles y confiables. Como resultado de esta demanda, ha existido un desarrollo continuo en los instrumentos para poder medir mercurio con mayor sensibilidad y con límites de detección cada vez más pequeños. Tal es el caso de la espectrometría de masas con plasma acoplado por inducción⁴ (ICP-MS) y la espectrometría de fluorescencia atómica con generación de vapor frío⁵ (CV-AFS). A pesar de estos avances, la espectrometría de absorción atómica con generación de vapor frío (CV-AAS) sigue siendo la más utilizada por los laboratorios dedicados a realizar mediciones de mercurio de manera rutinaria en una gran diversidad de matrices⁶. Sin embargo, para hacer competitiva esta técnica ha sido necesario desarrollar e implementar métodos de preconcentración que permitan medir concentraciones de mercurio a los niveles indicados en sedimentos no contaminados.

En la literatura, se encuentran publicados diversos métodos de extracción que pueden ser aplicados para la preconcentración de mercurio, algunos de ellos son: extracción líquido-líquido⁷, amalgamación en una trampa de oro-platino⁸, extracción en fase sólida⁹ y extracción con membranas¹⁰. La extracción líquido-líquido tiene las desventajas de utilizar disolventes orgánicos peligrosos desde el punto de vista ambiental y de salud, además de que en su forma clásica, es difícil de automatizar. En cuanto a la amalgamación en trampas de oro-platino, es un sistema fácil de automatizar y de acoplar en línea, sin embargo se requiere de un aditamento especial que permita realizar y controlar el calentamiento para liberar el mercurio amalgamado. En la extracción en fase sólida (EFS) no es necesario el uso de disolventes orgánicos, permite obtener factores de enriquecimiento altos y es fácil de automatizar mediante el acoplamiento en línea con diversas técnicas

analíticas. La extracción con membranas de diversos tipos, es un proceso alternativo a los señalados con anterioridad, ya que en un solo paso se puede realizar la extracción y re-extracción del analito de interés, el uso de disolventes orgánicos es insignificante y tiene un buen potencial para la automatización y acoplamiento en línea con diferentes sistemas de detección¹¹.

Cualquiera que sea el esquema de preconcentración seleccionado, con la finalidad de minimizar el riesgo de contaminación de la muestra, es recomendable el uso de un sistema de inyección de flujo (FIAS) para poder realizar las operaciones en línea de manera automatizada, facilitando la obtención de resultados reproducibles y permitiendo una mayor frecuencia de medición¹².

Como consecuencia del desarrollo de un nuevo método para un fin específico, particularmente en este trabajo, para la preconcentración y medición de mercurio en sedimentos no contaminados, es necesario realizar su validación para conocer sus características de desempeño. Una de las herramientas básicas para poder realizar este proceso es el uso de Materiales de Referencia Certificados (MRC), sin embargo no siempre se tiene disponibilidad de un material referencia con matriz similar y con valores certificados para el analito de interés en los niveles de concentración requeridos.

Con este trabajo se pretende presentar nuevas alternativas para la medición de mercurio en sedimentos no contaminados, utilizando CV-AAS. La investigación se centró en el desarrollo y estudio de materiales poliméricos novedosos como son las membranas poliméricas de inclusión y los materiales sol-gel, dopados con extractantes sulfurados (CYANEX 301 Y CYANEX 471X), para su aplicación como medio de extracción y preconcentración de mercurio. Se evaluó su comportamiento extractivo ante el mercurio, se seleccionó el material más eficiente y se acopló en línea con el espectrómetro de absorción atómica, mediante un FIAS.

El método de preconcentración y medición de mercurio desarrollado fue optimizado y validado. La exactitud (veracidad) fue evaluada a través del uso de materiales de referencia certificados. El método se aplicó a una muestra real de un sedimento de presa con contenidos naturales de mercurio ($<0.1 \text{ mg kg}^{-1}$). Los resultados obtenidos mediante el método de preconcentración propuesto se compararon respecto a los obtenidos usando dos métodos alternos, ICP-MS y CVAFS, donde es posible realizar la medición del mercurio a los niveles de concentración indicados, sin necesidad de una preconcentración. La muestra de sedimento de presa fue procesada de tal forma que pueda ser considerada como un candidato a material de referencia para contribuir a ampliar la gama de materiales de referencia disponibles en el mercado.

II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

1. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar métodos de separación y pre-concentración en línea utilizando nuevos materiales poliméricos dopados con extractantes sulfurados para la medición de Hg en sedimentos.

2. OBJETIVOS PARTICULARES

- Preparar nuevos materiales poliméricos (membranas poliméricas de inclusión, y materiales sol-gel) para la extracción de mercurio de medio de ácido nítrico, usando compuestos sulfurados como extractantes.
- Estudiar, fuera de línea, el comportamiento extractivo de los materiales sintetizados con respecto al Hg(II) en medio de ácido nítrico, para proponer los equilibrios de extracción de los sistemas más eficientes.
- Utilizar diversas técnicas analíticas para la caracterización de los materiales desarrollados más eficientes para correlacionar su estructura con la capacidad extractiva.
- Desarrollar y optimizar un sistema de pre-concentración en línea con los materiales sintetizados para acoplarlo con el espectrómetro de absorción atómica.
- Validar los métodos desarrollados y aplicarlos para la medición de mercurio en un candidato a material de referencia de sedimento.

3. HIPÓTESIS DE TRABAJO

La obtención de nuevos materiales poliméricos en los cuales un agente extractante con átomos de azufre en su molécula se incorpora en la matriz, permite realizar la extracción y preconcentración de mercurio a niveles de ng L^{-1} , presente en muestras ambientales (sedimentos), constituyendo además una opción para el desarrollo de métodos de análisis automatizados.

El movimiento de las especies a través de la membrana es causado por una o más fuerzas motrices, las cuales son generadas a partir de una diferencia de potencial químico, de presión, de temperatura o eléctrico¹⁴.

1.2 Tipos de Transporte

Básicamente, se pueden considerar tres tipos de transporte a través de las membranas¹⁵:

- *Transporte pasivo*: el transporte del componente de interés se lleva a cabo por la influencia de un gradiente de potencial químico.
- *Transporte facilitado*: además de la existencia de un gradiente de potencial químico, en la membrana se tiene la presencia de un acarreador (como un ligando complejante), lo que provoca un incremento en la permeabilidad del analito de interés.
- *Transporte activo*: este tipo de transporte se lleva a cabo en contra del gradiente de potencial químico de un analito en particular. Este efecto se produce por el transporte acoplado de otra especie, o por la acción de una reacción química.

Si un sistema de extracción con membranas bajo el régimen de transporte pasivo, se deja actuar por un periodo de tiempo largo, se logrará llegar al equilibrio entre las fases. Sin embargo, para su aplicación en química analítica, es de particular interés transferir la mayor cantidad del analito, desde la fase de alimentación hacia la de recuperación (transporte activo). Por tanto, para mejorar la recuperación, se siguen algunas estrategias como:

- mantener fluyendo la fase de recuperación de tal forma que los analitos extraídos sean removidos de la membrana por convección.
- en algunos casos, los analitos pueden ser atrapados en la fase de recuperación ya sea por la influencia de una reacción química o simplemente por tener un alto coeficiente de reparto, permitiendo así, obtener altos factores de enriquecimiento.
- para mejorar la cantidad de analito que es extraída por la membrana, se recomienda implementar un sistema para mantener fluyendo la fase de alimentación.

1.3 Procesos de extracción con membranas

La permeación a través de una membrana es un proceso de extracción donde la sorción y desorción ocurren simultáneamente. La muestra se pone en contacto

III. MARCO TEÓRICO

En esta sección se presentan los fundamentos teóricos de la extracción con membranas y en fase sólida, enfocando sus aplicaciones a la preconcentración de elementos traza. Se incluye una revisión de los trabajos publicados con relación al uso de estas técnicas para la extracción y/o preconcentración de mercurio en diversas matrices. Se da una introducción al proceso de preparación de materiales sorbentes mediante la técnica sol-gel, ya que en este trabajo fue la ruta de elaboración del material utilizado en la extracción en fase sólida. Se presentan los aspectos fundamentales de la técnica analítica instrumental empleada para la preconcentración y medición de mercurio. Se incluye una breve introducción al tema de los materiales de referencia, incluyendo definiciones, procesos de certificación y usos. Finalmente se remarca la importancia de la validación de métodos analíticos.

1. EXTRACCIÓN CON MEMBRANAS

1.1 Definición de Membrana

Una membrana es una barrera permselectiva que separa dos fases. Los analitos son transportados de la Fase 1, llamada alimentación, a través de la membrana hasta la Fase 2, denominada recuperación (Figura III.1)¹³.

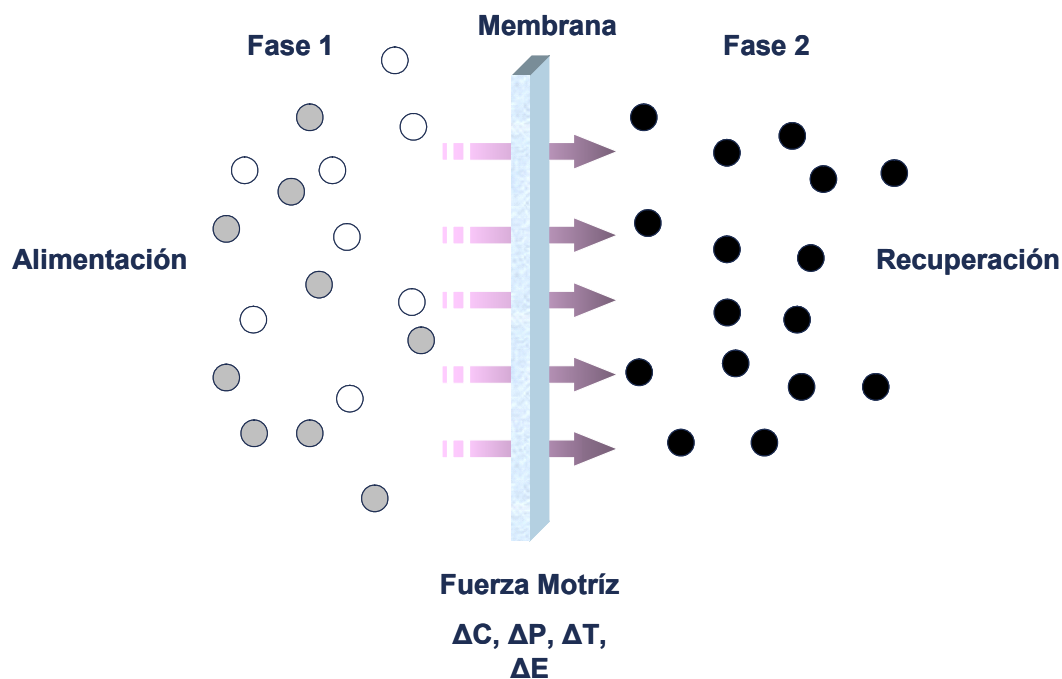


Figura III.1 Diagrama esquemático de un proceso de separación con membranas.

con la membrana por el lado de alimentación, donde se lleva a cabo la extracción del analito hacia la membrana. Al mismo tiempo, del lado de recuperación, el analito que ha atravesado la membrana, es recuperado por esa fase.

Para procesos de extracción con buenas condiciones de flujo (agitación) a ambos lados de la membrana y con recuperaciones eficientes, la velocidad de la transferencia de masa, es controlada por la difusión de los analitos a través de la membrana. La Figura III.2 ilustra el perfil de concentración esperado en un sistema con buenas condiciones convectivas. El proceso de extracción consiste de los siguientes pasos:

1. flujo de masa del analito presente en el seno de la muestra (disolución de alimentación) hacia la capa de difusión adyacente a la superficie de la membrana
2. difusión del analito a través de la capa de difusión hacia la superficie externa de la membrana
3. reparto del analito entre la matriz de la muestra y la membrana en su superficie externa
4. movimiento aleatorio del analito hacia dentro y a través de la membrana mediante un proceso difusivo
5. liberación y re-extracción del analito por la fase de recuperación en la superficie interna de la membrana, mediante un proceso de reparto
6. difusión del analito a través de la capa de difusión del lado de recuperación
7. transferencia de masa del analito por acción de la fase de recuperación¹⁶.

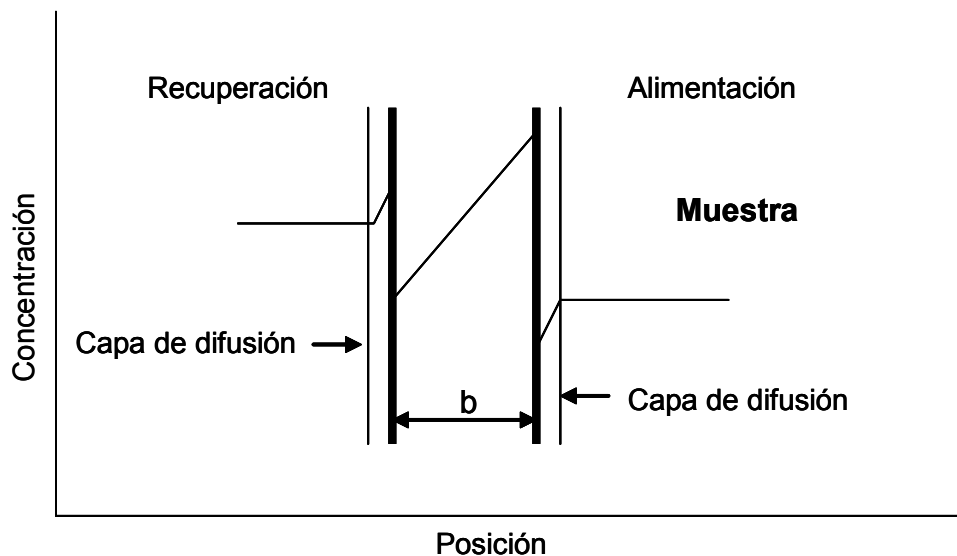


Figura III.2 Gradientes de concentración en un proceso de extracción con membrana.

1.4 Clasificación de las técnicas de extracción con membranas

Las técnicas de extracción con membranas pueden dividirse en dos categorías principales¹⁷:

- *Extracción con membranas porosas*: dentro de este tipo de extracción se encuentra la filtración y los diferentes tipos de diálisis. En estas técnicas, las disoluciones colocadas a ambos lados de la membrana se encuentran en contacto físico a través de los poros de la membrana. A este tipo de configuraciones se les conoce como sistemas de una fase, aun cuando la composición de la alimentación y recuperación sean diferentes.
- *Extracción con membranas no porosas*: en esta clasificación se incluyen membranas que pueden estar compuestas de materiales poliméricos o por un líquido, que separan las fases de alimentación y recuperación, formando un sistema de tres fases.
 - *Membranas Líquidas*: En caso de que la membrana sea un líquido, normalmente se utiliza un disolvente orgánico el cual es contenido dentro de los poros de una membrana polimérica hidrofóbica, mediante la acción de fuerzas capilares, formando lo que se conoce como membranas líquidas soportadas (MLS). Los disolventes que comúnmente se utilizan son hidrocarburos de cadena larga como el queroseno o compuestos más polares como el di-hexil éter y el tri-octil fosfato. Es posible adicionar diferentes compuestos (acarreadores) en la fase orgánica que le impartan selectividad a la membrana hacia los analitos de interés. Sin embargo, un problema muy común en este tipo de sistemas es la pérdida gradual del acarreador y/o del disolvente orgánico, limitando la integridad y estabilidad de las membranas¹⁸.
 - *Membranas Poliméricas*: En busca de alternativas para superar los inconvenientes de las MLS, se crearon las membranas poliméricas de inclusión (MPI). Se elaboran mediante la disolución de un polímero como el triacetato de celulosa (TAC), que contiene además un acarreador y un plastificante (por ejemplo éter o-nitrofenil octílico, NPOE). Un inconveniente, de este tipo de membranas, es que generalmente la cinética de las reacciones de extracción es más lenta, en comparación con las MLS, debido a que los coeficientes de difusión son mayores en líquidos que en polímeros.¹⁹

1.5 Dispositivos para la extracción con membranas.

La Figura III.3 muestra la configuración de una celda de permeación utilizada para realizar experimentos de transporte con membranas planas. Consiste de dos compartimentos con capacidad variable de disolución, en medio de los cuales se coloca la membrana con un área efectiva de contacto. Los compartimentos son agitados mecánicamente permitiendo ajustar la velocidad de agitación. Este tipo de celda fue utilizado en parte del desarrollo de este proyecto, pero por su configuración no son apropiadas para evaluar la capacidad de preconcentración del sistema de extracción con membranas, ni permiten su acoplamiento en línea con instrumentos de medición.

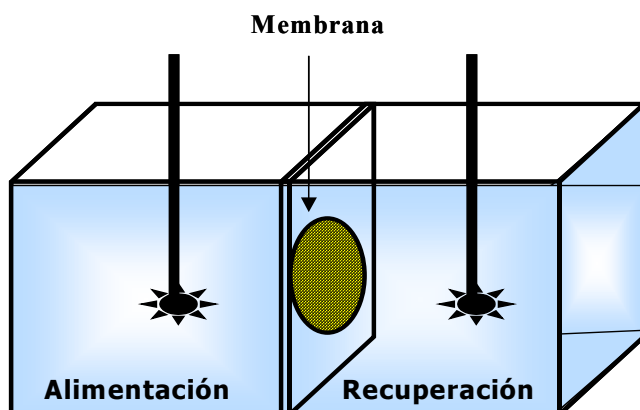


Figura III.3 Diagrama esquemático de la celda de permeación de dos compartimentos.

Existen otro tipo de configuraciones con las que es posible realizar extracciones con membranas con ayuda de sistemas de flujo. Uno de los que se ha utilizado con mayor frecuencia en los trabajos publicados en el tema, es el que se muestra en la Figura III.4. Esta celda de permeación de flujo continuo, está formada por dos bloques circulares planos (120 mm de diámetro y 30 mm de espesor) de material inerte, como el politetrafluoretileno (PTFE), en cuyas caras internas tienen canales grabados en forma de espiral de 0.25 mm de profundidad, 1.5 mm de ancho y 250 cm de longitud. En cada una de las caras se encuentran los orificios para conectar las mangueras que conducirán las disoluciones de alimentación y recuperación. La membrana es colocada en medio de los dos bloques, formándose un canal de flujo en ambos lados de la membrana. Esta celda de permeación puede ser conectada a un sistema de flujo, permitiendo que las disoluciones acuosas sean bombeadas independientemente a través de los canales²⁰.

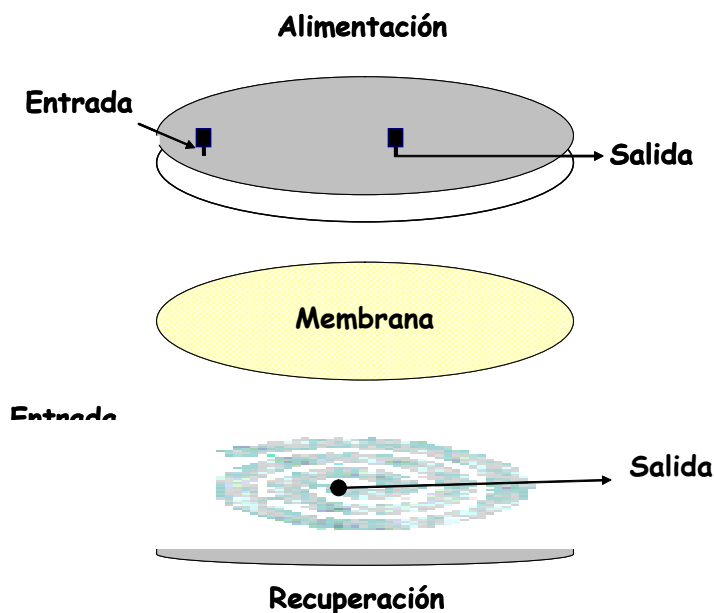


Figura III.4 Diagrama esquemático de una celda de permeación de flujo continuo.

1.6 Aplicaciones analíticas de las extracciones con membranas.

Las técnicas de extracción a base de membranas se han aplicado como pre-tratamiento de muestras para separar compuestos orgánicos^{21,22} y metales traza de los demás componentes de la matriz, antes de llevarlos hacia un sistema de detección y facilitar su enriquecimiento o preconcentración. Por ser del interés de este trabajo, únicamente se centró la investigación en la extracción y preconcentración de elementos traza en diferentes matrices.

Se han publicado aplicaciones de extracciones con membranas en sistemas no automatizados fuera de línea para diversos metales.^{23, 24, 25}

Realizando acoplamientos en línea totalmente automatizados, se han reportado algunos trabajos utilizando membranas líquidas soportadas y espectrometría de absorción atómica como sistema de detección. La salida de la fase de recuperación ha sido acoplada directamente al sistema de nebulización o mediante un automuestreador para operar con el horno de grafito²⁶.

Un problema que se presenta en absorción atómica es que los tiempos de análisis son muy cortos en comparación con los tiempos necesarios para realizar una extracción eficiente con membranas. Para solucionar este inconveniente se publicó un trabajo donde se construyó un sistema de extracción con 4 membranas funcionando en paralelo, realizando la extracción de 4 muestras independientes de manera simultánea, aumentando así la frecuencia de medición²⁷. Aunado a este problema, se encuentra la limitante de que la AAS solamente permite realizar mediciones de manera unielemental, por lo que Ndungù y col. acoplaron un sistema de extracción con membranas líquidas soportadas a un cromatógrafo de par iónico, para medir Zn, Ni, Co, Cd y Mn en agua de río²⁸.

2. EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA

El principio de operación de la extracción en fase sólida (EFS) es muy similar al de la extracción líquido-líquido (ELL), donde se involucra el reparto de los solutos entre dos fases. Sin embargo, en lugar de tener dos líquidos inmiscibles, en la EFS el reparto se realiza entre un líquido (muestra) y una fase sólida (sorbente)²⁹.

Los principales objetivos de la EFS son:

- Enriquecer trazas de un analito (concentración)
- Simplificar la matriz (limpiar la muestra)
- Actuar como medio de intercambio (transferir el analito de la matriz de la muestra a una disolución diferente)

Las primeras aplicaciones experimentales de la EFS iniciaron hace 50 años, pero fue hasta mediados de 1970 que empezó a crecer su desarrollo como complemento o como reemplazo de la ELL. En los últimos quince años, se ha utilizado ampliamente para la preconcentración de contaminantes orgánicos, en especial de pesticidas en muestras de agua. También se ha demostrado su potencial para la preconcentración de elementos traza³⁰, así como en la aplicación a estudios de especiación. Actualmente se ha convertido en una de las principales formas de pretratamiento de muestras en diferentes áreas de la química como son: ambiental, farmacéutica, clínica, alimentos e industrial³¹.

2.1 Mecanismos de retención de los analitos en el sorbente

Para realizar una preconcentración se requiere la adsorción de los elementos traza en un sorbente sólido. La adsorción se puede presentar en dos modos: la adsorción física o fisisorción, que se distingue porque no hay una redistribución significativa de la densidad electrónica tanto de la especie metálica como de la superficie del sustrato; y la quimisorción en la cual tiene lugar un enlace químico, implicando un rearrreglo sustancial de la densidad electrónica entre la especie metálica y el sustrato. La naturaleza de este enlace puede ir desde ser completamente iónico, o de carácter covalente. Tomando esto en consideración y dado que el mecanismo de retención de los elementos traza depende de la naturaleza del sorbente, de manera general se establece que puede ser de cuatro tipos: simple adsorción, quelatación, intercambio iónico y por formación de par de ion. A continuación se describe brevemente cada una de estas interacciones³².

2.1.1 Adsorción. Los elementos traza son adsorbidos sobre la superficie de otra fase mediante la acción de fuerzas de Van der Waals o por interacción hidrofóbica. Esta última se presenta cuando el sorbente sólido es altamente

no polar (fase reversa), como la sílice C₁₈. Puesto que este tipo de interacciones no son muy fuertes y pueden romperse fácilmente, serían muy apropiadas en sistemas acoplados en línea. Sin embargo, debido a que la mayoría de las especies de elementos traza son iónicas, éstas no serían retenidas por dichos sorbentes.

2.1.2 Quelatación: Existen varios átomos presentes en los grupos funcionales de diferentes moléculas que son capaces de formar quelatos con elementos traza. Los átomos más frecuentemente utilizados son: nitrógeno (presente en aminas, grupos azo, amidas, nitrilos), oxígeno (como en los grupos carboxílicos, hidroxilo, fenólicos, éter, carbonilo) y azufre (presente en tioles, tiocarbamatos, tioéteres). La naturaleza del grupo funcional le impartirá cierta selectividad al ligante en presencia de elementos traza. Los agente quelatantes pueden adicionarse directamente a la muestra, de tal forma que los quelatos formados con el metal sean posteriormente retenidos en un sorbente. Una alternativa es la introducción de los grupos funcionales quelatantes dentro del sorbente, lo cual puede hacerse de las siguientes formas:

- a) Síntesis de nuevos sorbentes que contengan dichos grupos
- b) Mediante el enlace químico de los grupos quelatantes con sorbentes ya existentes.
- c) Mediante la unión física de los grupos sobre el sorbente por medio de impregnación con una disolución de ligante quelatante.

La última opción es la más sencilla, pero presenta el inconveniente de que el quelatante pueda ser eliminado gradualmente con los usos del sorbente.

2.1.3 Par de ion: Cuando el sorbente utilizado es no polar, se puede adicionar un reactivo formador de par de ion. Dichos compuestos contienen una porción no polar (como una larga cadena hidrocarbonada alifática) y otra polar (como un ácido o una base); un ejemplo son las sales cuaternarias de amonio o el dodecilsulfato de sodio. La porción no polar interacciona con la parte no polar del sorbente, mientras que la porción polar forma un par de ión con las especies iónicas presentes en la matriz, las cuales pueden ser especies metálicas libres en solución o complejos.

2.1.4 Intercambio iónico: Los sorbentes que actúan por intercambio iónico contienen grupos funcionales catiónicos (p. ej. ácidos sulfónicos o carboxílicos) o aniónicos (aminas) que pueden intercambiar el contra ion asociado. A pesar de que este tipo de compuestos pueden captar iones hidratados, complejos cargados e iones complejados por ligantes, su uso para la preconcentración de elementos traza está limitado por su falta de selectividad y por su habilidad para retener iones de especies mayoritarias.

2.2 Configuraciones para la aplicación de la EFS

Los sorbentes sólidos pueden ser empacados en diferentes dispositivos: micro-columnas, cartuchos, jeringas y discos. A continuación se describen las principales ventajas y desventajas de estas configuraciones.

- 2.2.1 Micro-columnas. Este es uno de los formatos más comúnmente utilizados para la extracción de elementos traza de diferentes tipos de muestras. Esta configuración ofrece la oportunidad de empacar la columna con el sorbente deseado y no limitarse a los contenedores disponibles comercialmente. Adicionalmente, el tamaño de la columna y consecuentemente el peso del sorbente, pueden adaptarse al volumen de muestra, permitiendo introducir volúmenes mayores, favoreciendo la capacidad de preconcentración de los analitos presentes a niveles de trazas. Sin embargo, puesto que estas columnas se pueden re-utilizar, se deben realizar suficientes lavados para prevenir contaminación cruzada. Otra desventaja, es que las columnas con diámetros internos pequeños limitan las velocidades de flujo que pueden aplicarse (típicamente $1-10 \text{ ml min}^{-1}$), necesitando tiempos de extracción muy largos para volúmenes de muestra grandes. Este formato es el más utilizado en sistemas donde se desea acoplar la EFS en línea con diferentes técnicas analíticas instrumentales.
- 2.2.2 Cartuchos desechables y jeringas. Estos son los diseños que más se utilizan para aplicaciones de la EFS fuera de línea. Por lo regular son hechos de polipropileno o polietileno y son empacados con material que tienen diferentes grupos funcionales. Por su carácter desechable, previenen la posibilidad de que existan contaminaciones cruzadas. Las principales desventajas de estas configuraciones son: a) no se puede procesar una gran cantidad de muestras, b) pueden bloquearse muy fácilmente por la presencia de partículas o componentes de la matriz de las muestras y c) pueden producirse canales que reducen la capacidad del cartucho para retener analitos.
- 2.2.3 Discos. Por presentar una gran área de cruce, los discos solucionan los problemas que normalmente se presentan en las configuraciones anteriores. El material sorbente es contenido en una matriz de material inerte con una composición típica de 90% w/w de sorbente y 10% w/w de material inerte. Están diseñadas para utilizarse con aparatos de filtración. Debido a que el volumen hueco es menor y el área superficial es mayor en comparación con los cartuchos, se favorece el reparto de los analitos. Como consecuencia se requiere menor cantidad de sorbente para procesar un volumen similar de muestra. Como desventajas se ha encontrado que con los discos se disminuye el “volumen de corte” (el volumen de muestra que puede ser percolado sin pérdidas del analito). Los discos tienen menor capacidad que los cartuchos, de tal forma que para muestras reales, se

lleva a cabo una retención incompleta de los analitos. Adicionalmente, por lo regular los discos solo se pueden adquirir a partir de un fabricante, limitando la disponibilidad de sorbentes; mientras que en el caso de las columnas, éstas se pueden preparar en el laboratorio diversificando los sorbentes para usos particulares.

2.3 Etapas de la EFS

Un método con extracción en fase sólida consta de tres o cuatro etapas sucesivas de operación, las cuales se describen a continuación^{32,33}.

- 2.3.1 Acondicionamiento. El sorbente sólido se acondiciona con un disolvente apropiado, e inmediatamente después se utiliza el mismo disolvente que la muestra. Esta etapa es crucial, ya que permite humedecer el material empacado y solvatar los grupos funcionales. Adicionalmente se eliminan las posibles impurezas contenidas de manera original en el sorbente o introducidas durante el empacado. En este paso, también se elimina el aire presente en la columna y se llenan los espacios vacíos (volumen hueco) con disolvente.
- 2.3.2 Carga. En esta etapa se hace pasar la muestra a través del sorbente sólido. La muestra puede ser alimentada por gravedad, por bombeo, aspirada por vacío o por un sistema automático. La velocidad de flujo de la muestra a través del sorbente debe ser adecuada para permitir la retención eficiente de los analitos, pero no ser tan lenta que ocasione que el proceso de sorción sea demasiado largo. Durante esta etapa, los analitos son concentrados en el sorbente. Aún cuando algunos de los componentes de la matriz también puedan ser retenidos, se espera que la mayoría pase a través del sorbente, permitiendo cierto grado de purificación de la muestra (separación de la matriz).
- 2.3.3 Lavado. Este paso es opcional y puede consistir en el lavado del sorbente sólido con un disolvente apropiado para la eliminación de los componentes de la matriz que hayan sido retenidos, pero sin eluir a los analitos.
- 2.3.4 Elución. En esta última etapa, los analitos son eluidos con un disolvente apropiado, evitando remover los componentes de la matriz que se hayan retenido. Se debe optimizar el volumen del disolvente de tal forma que haya una recuperación cuantitativa de los analitos, pero que no se ocasione una dilución excesiva.

2.4 Uso de materiales poliméricos en la EFS

Tradicionalmente, los sorbentes que han sido utilizados en diversas aplicaciones de la extracción en fase sólida son:

- materiales a base de sílice³⁴, también utilizados como fases estacionarias para HPLC. La forma más común es la sílice unida químicamente con un grupo orgánico como C₈ o C₁₈
- materiales de carbono: p. ej. carbón activado, carbono grafitizado³⁵.

Sin embargo estos materiales tienen algunas desventajas como son, en el caso de la sílice, es hidrofílica e inestable a pH's alcalinos, además de que las cadenas hidrocarbonadas unidas a la sílice generan una superficie hidrofóbica, ocasionando que haya un contacto deficiente con disoluciones acuosas. Para el caso de los materiales a base de carbono, se tienen interacciones muy fuertes con los analitos adsorbidos, lo que ocasiona bajas recuperaciones, presentan superficies complicadas difíciles de reproducir con estructuras microporosas con diferentes grupos polares, entre otras³⁶.

Para superar algunas de las desventajas señaladas, la tendencia es hacia el desarrollo de nuevos materiales poliméricos conteniendo agentes extractantes químicamente unidos o no, que permitan realizar extracciones y preconcentraciones eficientes de analitos traza. Algunas de las ventajas de este tipo de materiales poliméricos son: desempeño estable en un intervalo amplio de pH permitiendo la extracción de especies ácidas, básicas, iónicas y neutras, facilidad para modificar su superficie y transformar su polaridad, mejorar la recuperación de analitos e impartirle selectividad.

Los sorbentes poliméricos que se han utilizado como medios de extracción en EFS son^{29,36}:

- Materiales a base de poliestirendivinilbenceno (PS-DVB)
- Materiales a base de polisiloxano
- Polímeros impresos molecularmente (MIPs)
- Materiales de acceso restringido (RAMs)
- Materiales sol-gel

Por ser materia de este trabajo, se abundará en el proceso de preparación de los materiales sol-gel, características y aplicaciones, en la sección 3 de este capítulo.

2.5 Aplicaciones de la EFS para la preconcentración de mercurio

Utilizando la EFS se han reportado diversas aplicaciones con diferentes soportes conteniendo algún extractante afín al mercurio. En la mayoría de los trabajos se utilizan sorbentes que ya existen comercialmente y que han sido impregnados o se han unido químicamente con los extractantes, siendo muy pocos donde se presenta el desarrollo de nuevos sorbentes.

En la Tabla III.1 se incluye un resumen de la revisión realizada en relación a la aplicación de la EFS para la preconcentración de mercurio en diferentes matrices, realizando el enriquecimiento fuera o en de línea, utilizando diversas técnicas instrumentales para su detección. En los métodos desarrollados fuera de línea, resalta el uso de volúmenes de muestra grandes (50-1000 mL) para poder alcanzar límites de detección bajos que satisfagan los requisitos analíticos, esto conlleva a tiempos de análisis largos. Dentro de la revisión realizada, no se encontraron trabajos donde se aplique la extracción en fase sólida para la preconcentración de mercurio en sedimentos.

Tabla III.1. Aplicaciones de la EFS para la preconcentración de mercurio

Matriz	Sorbente	Linealidad $\mu\text{g L}^{-1}$	Precisión (%RSD)	L.D. $\mu\text{g L}^{-1}$	Vol. de muestra mL	T. Prec/Frec. medición .	F.E.	En línea	Técnica de Análisis	Ref
Agua de la llave	Duolite GT-73	-	-	-	100	3.3 h	40	No	ICP-AES	37
Disoluciones acuosas	Microesferas ditizona/polímero	-	-	-	500	1 h	-	No	CG-EAAF	38*, **
Agua de río, de mar, orina y leche	Pyridilazo β naftol/poliestireno clorometilado	0-80	0.6 - 6 %	0.2	1000	20 min	100	No	CV-AAS	39*
Residuos acuosos y en polvo de una fundidora de metales no ferrosos	2-aminoimidazol/nitrilon	-	2.1% ($50 \mu\text{g L}^{-1}$)	-	1000	1.1 h	-	No	ICPAES	40*
Agua de mar	Ditizona inmovilizada en un cartucho C_{18}	0.54-26 ng	4.5% (2.64 ng), 3.4% (18.3 ng)	0.14	500	2h	200	No	HPLC	41**
Agua de río y subterránea	Bio-Beds SM-7 impregnada con 2-mercaptobentiazol	-	Sr=9.3 (50ng L^{-1})	0.01	1000	3.3 h	-	No	CV-AAS	42**
Diferentes tipos de agua	Discos de C_{18} impregnados con éter corona	-	0.7% ($2\mu\text{g L}^{-1}$)	0.006	500	25 min	-	No	CV-AAS	43
Agua de río	C_{18} impregnada con dietilditiocarbamato de sodio	0.005-0.6	10% ($0.2 \mu\text{g L}^{-1}$)	0.005	50	25 min	-	No	LC-ICPMS	44**
Muestras biológicas, aguas de mar	Metiltiosalicilato en sílice gel	5-1000	2.1% ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), 0.8% ($100 \mu\text{g L}^{-1}$)	5	8	60 s	79	Si	ICPAES-CV	45
Agua de la llave, de mar, muestras biológicas	1,5 bis[(2-piridil)-3-sulfofenil metilen tiocarbonohidracida inmovilizado en Dowex	5-1000	3.6% ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), 1.3% ($100 \mu\text{g L}^{-1}$)	4	9	60 s / 7.8h^{-1}	10.1	Si	ICPAES-CV	46

Tabla III.1 (Continuación)

Matriz	Sorbente	Linealidad $\mu\text{g L}^{-1}$	Precisión (%RSD)	L.D. $\mu\text{g L}^{-1}$	Vol. de muestra mL	T. Prec/Frec. medición .	F.E.	En línea	Técnica	Ref
Muestras biológicas, agua de mar	sílice gel funcionalizada con 1,5 bis[(di-2-piridil) metilen tiocarbohidracida	2-1000	1.3% ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), 0.5% ($100 \mu\text{g L}^{-1}$)	1	6	60 s / 40 h^{-1}	99	Si	ICP-AES	47
Muestras biológicas, agua de mar	Metiltiosalicilato en sílice gel	5-1000	2.1% ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), 0.8% ($100 \mu\text{g L}^{-1}$)	5	8	60 s	79	Si	ICPAES-CV	48
Aguas de río y lago	Dowex 1X-8	Hasta 100	4.4% ($0.015 \mu\text{g L}^{-1}$)	8×10^{-4}	250	12.5 min	180	Si	CV-AAS	49
Agua para hemodiálisis	Chelite S	Hasta 2	-	0.1	34	10 min	-	Si	CV-AAS	50
Muestras agroindustriales	Chelite S	0.050-0.5	5% ($0.076 \mu\text{g L}^{-1}$)	8×10^{-4}	10	120 s	100	Si	CV-AAS	51
Agua de mar	Kelex 100 / C_{18} 8 -hidroxiquinoleína /copolímero vinílico Chelex 100	5-25 mg	0.85%	0.23	50	34 min	-	Si	CV-AAS	52
Sangre y orina	Sal de amonio del ácido O, O, dietilditiofosfórico inmovilizado en sílice gel	0.025-0.6	5.6% ($0.05 \mu\text{g L}^{-1}$)	0.02	7.6	$120 \text{ s} / 24 \text{ h}^{-1}$	13	Si	CV-AAS	53

* Sorbente nuevo

** Especiación

LD: Límite de detección

FE: Factor de enriquecimiento o preconcentración

CV-AAS. Siglas en inglés de espectrometría de absorción atómica con vapor frío

ICPAES-CV: Siglas en inglés de espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado con vapor frío

HPLC: Siglas en inglés de cromatografía de líquidos de alta resolución.

CG: Cromatografía de Gases

LC: Cromatografía de Líquidos

3. MATERIALES SOL-GEL

El proceso sol-gel ha ganado popularidad debido a su versatilidad para obtener materiales cerámicos inorgánicos que pueden actuar como matrices para incorporar moléculas orgánicas altamente sensibles y selectivas. El proceso sol-gel facilita la incorporación de este tipo de moléculas, que normalmente son inestables química y térmicamente, ya que las reacciones involucradas se llevan a cabo a baja temperatura y en condiciones químicas suaves.

Estos polímeros híbridos (orgánico-inorgánicos) con propiedades de materiales avanzados, han encontrado una gran diversidad de aplicaciones en campos como: preparación de sensores químicos⁵⁴ y bioquímicos⁵⁵, desarrollo de biomateriales (encapsulamiento de proteínas, enzimas, anticuerpos)⁵⁶, sensores electroquímicos⁵⁷, preparación de nuevas fases estacionarias para cromatografía de líquidos y de gases⁵⁸, y particularmente para el desarrollo de nuevos sorbentes para la extracción en fase sólida³⁶.

Mediante el proceso sol-gel se logra la encapsulación de la molécula orgánica, que actúa como extractante, mediante interacciones físicas dentro de los poros de la matriz. Los extractantes retenidos de esta forma tienen libertad de movimiento dentro de los poros o pueden presentar ciertas interacciones con los grupos silanol de las paredes internas. Los analitos que se quieren extraer, pueden difundir libremente dentro de los poros y reaccionar con los agentes extractantes. Normalmente los extractantes encapsulados mediante el proceso sol-gel, no son lixiviados con el uso, o lo hacen de forma muy lenta.

Algunos autores han utilizado los materiales sol-gel como sorbentes de elementos metálicos a través de la EFS, tal es el caso de la remoción de Cd empleando materiales sol-gel dopados con 1-(2-pyridilazo)-2-naftol⁵⁹ y la preparación de sílice sol-gel dopada con dimetilglioxima para la EFS de Ni(II)⁶⁰. Con respecto al mercurio, se han reportado algunos trabajos donde se utiliza el proceso sol-gel, modificado para insertar ligandos mediante su enlace químico con los grupos hidroxilo de la superficie de la sílice. Sin embargo, estos desarrollos implican rutas de síntesis más largas y complejas y solamente se han aplicado para disoluciones acuosas con contenidos altos de mercurio ($0.5-500 \text{ mg L}^{-1}$) en extracciones fuera de línea, sin reportar su utilidad en muestras reales.^{61,62}

3.1 Proceso sol-gel

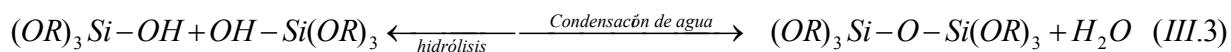
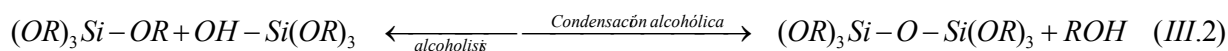
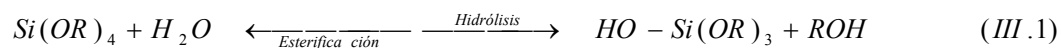
Un coloide es una suspensión en donde la fase dispersa es tan pequeña (~1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, como las atracciones Van der Waals y por cargas superficiales. Por la baja inercia de la fase dispersa, en ésta se presenta movimiento Browniano, que es provocado por el momentum impartido

por las colisiones con moléculas o por el medio de suspensión. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas y una emulsión es una suspensión de gotas de un líquido en otro líquido. Todos estos tipos de coloides pueden utilizarse para producir polímeros o partículas a partir de los cuales se pueden hacer materiales cerámicos.

En el proceso sol-gel, los precursores para la preparación de los coloides están formados de un metal o metaloide rodeado por varios ligandos. Los alcóxidos son los precursores más comúnmente utilizados en este proceso, ya que la mayoría de estos compuestos son solubles en disolventes comunes como los alcoholes y reaccionan fácilmente con el agua. Los metal alcóxidos tienen un ligando orgánico unido a un metal o metaloide, tal como el tetraetoxisilano también llamado tetraetil ortosilicato, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ o el tetrametoxisilano, TMOS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, que son de los más utilizados.⁶³

3.2 Etapas del proceso sol-gel

El proceso de preparación sol-gel partiendo de un alcóxido, como el TEOS, consta de las siguientes etapas⁶³:



Cada una de estas etapas será descrita brevemente a continuación.

3.2.1 Hidrólisis. En este paso, el ion hidroxilo se une al átomo del metal, de acuerdo a la reacción (III.1), donde R representa un protón u otro ligando (si R es un alquilo, entonces OR es un grupo alcóxido).

La hidrólisis se lleva a cabo mediante el ataque nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo de silicio, como se ha comprobado a través de la reacción de agua marcada isotópicamente, con TEOS, de la cual se obtiene un alcohol sin marcar (Reacción III.4), esto ocurre tanto en medio ácido como básico.



El mismo comportamiento se ha observado en organoalcóxidos, $R_xSi(OR)_{4-x}$, donde $x=1, 2$ o 3 .

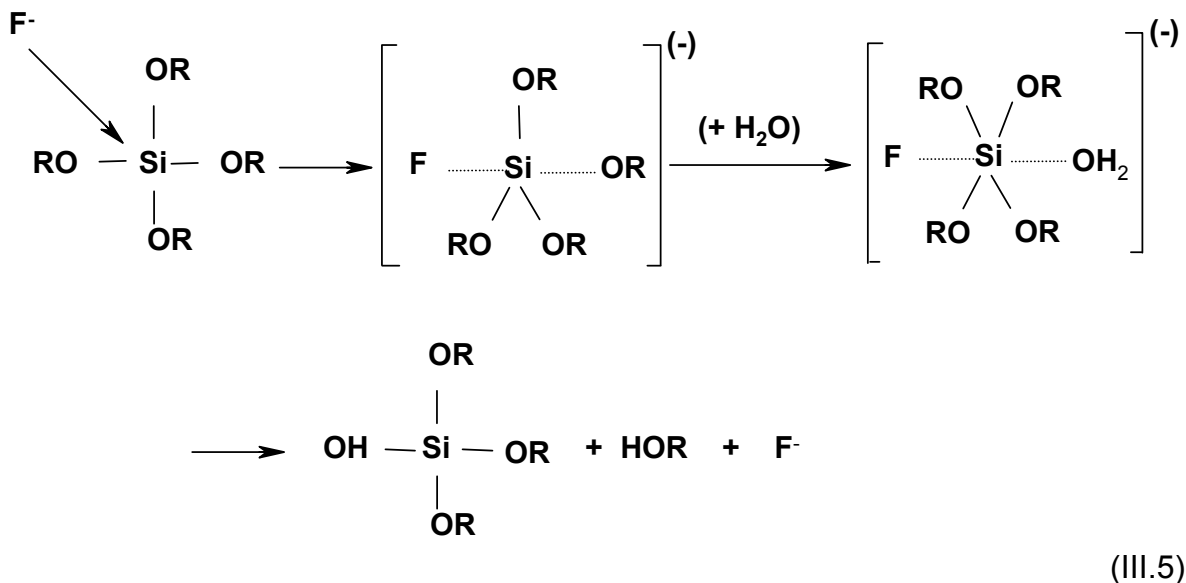
3.2.1.1 Efecto de los catalizadores

La hidrólisis de los alcóxidos es más rápida y completa cuando se utilizan catalizadores, dentro de los más utilizados se tienen a los ácidos minerales o sales de amonio, pero también se han aplicado otros como el ácido acético, KOH, aminas, KF, HF, alcóxidos de titanio y vanadio. Muchos autores coinciden en que los ácidos minerales son catalizadores más efectivos que cantidades equivalentes de una base. Pope y Mackenzie⁶⁴ presentaron un resumen del efecto de diferentes catalizadores sobre las velocidades totales de hidrólisis y condensación, éste evaluado como el tiempo requerido para alcanzar la gelación, para TEOS hidrolizado con 4 equivalentes de agua en etanol. Estos resultados se presentan en la Tabla III.2, donde se muestra el efecto del protón y del grupo hidroxilo en los tiempos de gelación, así como el efecto de las bases conjugadas, en especial F^- .

Tabla III.2. Efecto de los catalizadores en el tiempo de gelación del TEOS

Catalizador	Concentración (mol:TEOS)	pH inicial de la disolución	Tiempo de gelación (h)
HF	0.05	1.90	12
HCl	0.05	0.05	92
HNO ₃	0.05	0.05	100
H ₂ SO ₄	0.05	0.05	106
HOAc	0.05	3.70	72
NH ₃	0.05	9.95	107
Sin catalizador	0.05	5.00	1000

El ión F^- aproximadamente es del mismo tamaño que el OH^- y tiene la habilidad de incrementar el número de coordinación del silicio arriba de 4, por ejemplo SiF_6^{2-} . Muchas de las propiedades de los geles catalizados con HF son similares a las de los geles que se formaron con bases como catalizadores, lo que sugiere que la forma de actuar del OH^- y del F^- es similar. Se ha propuesto que el mecanismo de catálisis del F^- , involucra el desplazamiento de un OR^- seguido por la hidrólisis preferencial del enlace Si-F, como se muestra en el siguiente mecanismo de reacción:



3.2.1.2 Efectos estéricos

Los efectos estéricos ejercen gran influencia sobre la estabilidad hidrolítica de los organoxisilanos. Cualquier complicación (ramificación) en la cadena del grupo alcoxi, retarda la hidrólisis de los alcoxisilanos: la velocidad de hidrólisis disminuye al máximo en presencia de grupos alcoxi ramificados. En casos donde se utilizan alcóxidos mezclados, $(\text{RO})_x(\text{R}'\text{O})_{4-x}\text{Si}$, donde $\text{R}'\text{O}$ es un grupo alcoxi mayor que RO , si $\text{R}'\text{O}$ tiene una estructura normal (lineal), su efecto retardante sobre la velocidad de hidrólisis se manifiesta solo cuando $x=0$ o 1 . Si $\text{R}'\text{O}$ es ramificado, su efecto se observa aún cuando $x=2$.

3.2.1.3 Efecto de la relación molar $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ (r)

Dependiendo de las características del producto final (reflejado en su estructura que determina la forma final: fibras, partículas coloidales, películas), en la literatura se han encontrado trabajos donde la relación molar $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ (r), varía desde <1 hasta 50 , y la concentración de catalizadores se maneja en niveles menores de 0.01 mol L^{-1} . Puesto que el agua es un subproducto de la reacción de condensación (3), teóricamente un valor de $r=2$ es suficiente para tener hidrólisis y condensación completas para producir sílice anhídrica como se muestra en la reacción (III.6).



Sin embargo, aun cuando se tiene un exceso de agua ($r>2$), la reacción no se realiza de forma completa.

En relación a la hidrólisis de TEOS con diferentes valores de r , se ha observado que al incrementar la relación $H_2O:Si$, se favorece la hidrólisis de acuerdo con la reacción (III.1). Por otro lado, con respecto a las reacciones (III.2) y (III.3), y en función de la relación $H_2O:Si$, se pueden presentar dos efectos: para valores de $r \ll 4$, se favorece el mecanismo de condensación alcohólica (reacción III.2), mientras que con $r \gg 4$, se lleva a cabo la reacción de condensación con formación de agua, lo que puede promover la hidrólisis de los siloxanos (reacción reversa de reacción III.3), retardando el tiempo de gelación y generando un producto final en forma de sol coloidal.

3.2.1.4 Efecto de los disolventes

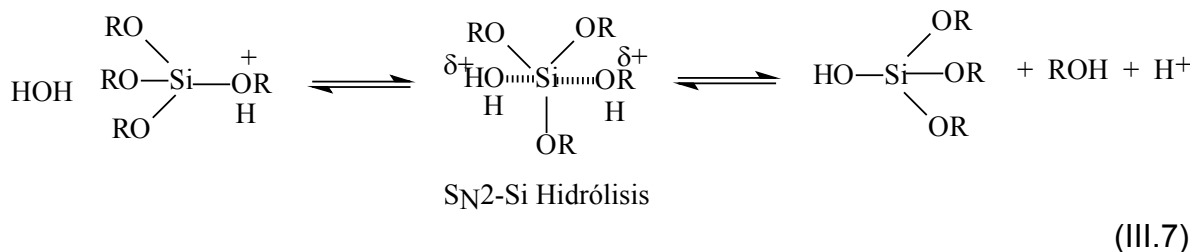
Puesto que el agua y los alcoxisilanos son inmiscibles, se requiere de un disolvente mutuo para facilitar la hidrólisis. Estos disolventes comúnmente son llamados agentes homogeneizadores, siendo los más utilizados los alcoholes (R-OH), aunque también se ha empleado dioxano, tetrahydrofurano y acetona. El efecto de los disolventes se ha estudiado en su papel de aditivos químicos para control de secado, en conjunto con algún alcohol para facilitar el secado rápido de geles monolíticos y evitar que se rompan.

Normalmente los disolventes más polares (agua, alcoholes, formamida) se utilizan para solvatar especies polares de los silicatos tetrafuncionales utilizados en el proceso sol-gel. Disolventes como el dioxano y el tetrahydrofurano, que son menos polares, se utilizan en sistemas con sustituyentes alquilo o en sistemas hidrolizados de manera incompleta. Los éteres alcohólicos como el metoxietanol o el etoxietanol que tienen un carácter polar y no polar, son útiles cuando en la disolución se tiene una distribución de especies polares y no polares.

3.2.1.5 Mecanismos

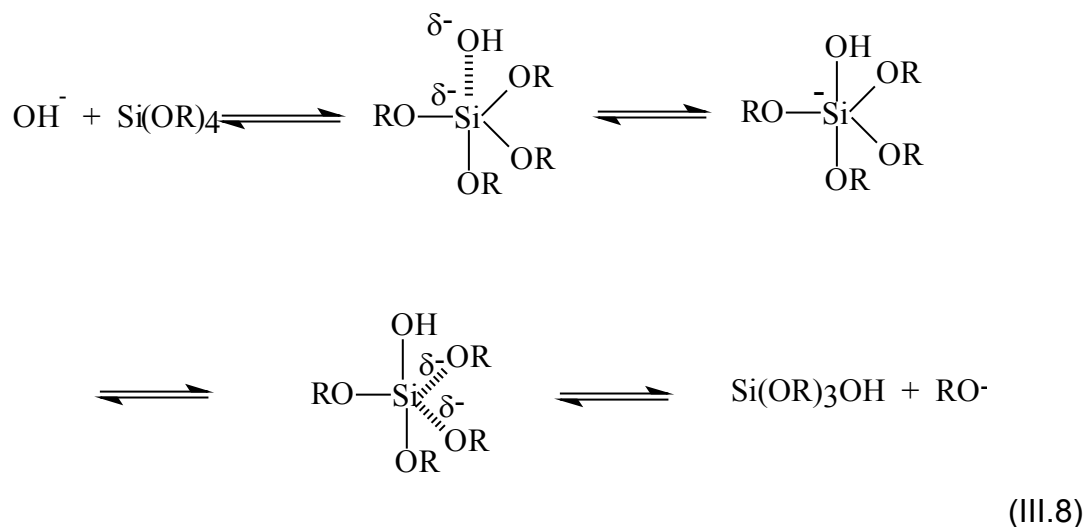
La hidrólisis se lleva a cabo mediante sustituciones nucleofílicas, involucrando intermediarios pentacoordinados o estados de transición. Por analogía con la química del carbono, se han propuestos los iones silicónico $Si(OR)_3^+$ como posibles intermediarios.

- a) Hidrólisis ácida: Bajo condiciones ácidas, en un primer paso muy rápido, el grupo alcóxido es protonado, la densidad electrónica es retirada del silicio haciéndolo más electrofílico y por lo tanto más susceptible al ataque por el agua. La molécula de agua ataca al alcóxido adquiriendo una carga positiva parcial. El estado de transición decae mediante el desplazamiento del alcohol, acompañado por la inversión del tetrahedro de silicio.



De acuerdo con este mecanismo, la velocidad de hidrólisis se incrementa por la acción de sustituyentes que reduzcan los efectos estéricos alrededor del silicio. Los grupos con sustituyentes proveedores de electrones, como los alquilo, ayudan a estabilizar el desarrollo de cargas positivas y por lo tanto también incrementan la velocidad de hidrólisis.

- b) Hidrólisis básica: En estas condiciones, el agua se disocia para producir aniones hidroxilo nucleofílicos en un primer paso rápido, el cual ataca al átomo de silicio. Se ha propuesto un mecanismo donde se involucra un intermediario estable penta-coordinado, el cual decae a un segundo estado de transición en el que cualquiera de los ligandos puede adquirir una carga parcial negativa. La hidrólisis se lleva a cabo por desplazamiento de un anión alcóxido, lo cual puede ser ayudado por su unión con un hidrógeno del disolvente. Puesto que el silicio adquiere una carga formal negativa en el intermediario, este mecanismo es muy sensible a efectos estéricos e inductivos.



3.2.2 Condensación

La reacción de condensación se lleva a cabo a partir de la unión de dos moléculas parcialmente hidrolizadas, como se muestra en las reacciones (III.2) y (III.3), ya

que por definición, en la condensación se libera una molécula pequeña como agua o alcohol. Esta reacción puede continuar para formar moléculas cada vez más grandes mediante el proceso de polimerización.

Considerando un átomo metálico, M, con cuatro ligandos, $MR_2(OH)_2$, de los cuales 2 son grupos R no reactivos y 2 son hidroxilos reactivos, este compuesto puede polimerizar solamente en forma de cadenas lineales o en anillos. En cambio si se tiene una unidad polifuncional, las cadenas pueden unirse por entrecruzamiento para formar estructuras tridimensionales. Por ejemplo, la polimerización de alcóxidos de silicio, produce ramificaciones complejas de polímeros, ya que un monómero totalmente hidrolizado $[Si(OH)_4]$ es tetrafuncional. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas de tal forma que se extiende a través de la disolución, se dice que esta sustancia es un gel. El punto de gelación es el tiempo (o grado de reacción) en el cual se forma el último enlace y se completa esta gran molécula. Por consiguiente, un gel es una sustancia que contiene un esqueleto sólido continuo dentro del cual se encuentra una fase líquida continua. La continuidad de la estructura sólida le da elasticidad al gel⁶³.

3.2.2.1 Efecto de los catalizadores

La condensación de silanoles se puede llevar a cabo sin la presencia de catalizadores, sin embargo, estos son de gran ayuda al utilizar organosilanos. Se han empleado compuestos ácidos, básicos, sales neutras y alcóxidos metálicos de transición. En los sistemas sol-gel, los catalizadores más comunes son los ácidos minerales, amonio, hidróxidos de metales alcalinos y los iones fluoruro. Como conclusión de varios trabajos, se puede decir que para sistemas altamente entrecruzados, los silanoles protonados y desprotonados están involucrados en los mecanismos de condensación catalizados con ácidos y bases, a pH's menores y mayores de 2 (punto isoeléctrico de la sílice). En condiciones más básicas donde los tiempos de gelación se incrementan, se llevan a cabo las reacciones de condensación pero no se presenta la gelación.

Tanto en sistemas acuosos como en mezclas de alcohol-agua, se ha observado que trazas de HF tienen un efecto catalítico muy fuerte sobre la velocidad de polimerización. A valores de $pH < 2$ se encontró que la velocidad de polimerización es proporcional a la concentración de H^+ y F^- . Se ha propuesto que el mecanismo de condensación puede involucrar un intermediario bimolecular en el que el ión fluoruro incrementa, de manera temporal, el número de coordinación del silicio de 4 a 5 ó 6, como lo hace el ión OH^- .

3.2.2.2 Efectos estéricos

Este tipo de efectos no se han estudiado de manera amplia para los tetraalcóxidos, sin embargo se ha visto que la velocidad de condensación de los triorganosilanoles disminuye al incrementar la longitud y ramificación de la cadena del radical alquilo, o si se tiene la presencia de grupos

aromáticos, se observa el mismo efecto al incrementar el número de grupos. De la misma manera para el caso de los alcóxidos tetrafuncionales comúnmente utilizados en los procesos sol-gel, se espera que los sustituyentes que ocasionen un impedimento estérico, retarden la condensación. También se ha observado que la velocidad de condensación se incrementa al aumentar el número de silanoles en el átomo de silicio (incremento en la acidez)⁶³.

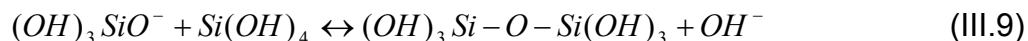
3.2.2.3 Efecto de los disolventes

En el mecanismo de condensación participan silanoles protonados o desprotonados, esto está en función del pH. Los disolventes próticos se enlazan mediante el hidrógeno a los silanoles nucleofílicos desprotonados, y los disolventes apróticos se unen a los silanoles electrofílicos protonados. Por lo tanto, los disolventes próticos retardan la condensación catalizada mediante bases (pH>2.5), pero promueven la que utiliza ácidos como catalizadores. Los disolventes apróticos afectan de manera inversa.

Otro efecto de los disolventes se refiere a su habilidad para promover la depolimerización, como se muestra en las reacciones reversas III.2 y III.3. Puesto que el nucleófilo (OH⁻) está involucrado en la hidrólisis básica de los enlaces de siloxano (reacción reversa III.3), los disolventes apróticos que no son capaces de formar enlaces de hidrógeno con el OH⁻, y por consecuencia hacen al hidroxilo un nucleófilo más fuerte, promueven la reestructuración, facilitando la de-polimerización⁶³.

3.2.2.4 Mecanismos de condensación

- a) Con catálisis básica: El mecanismo más ampliamente aceptado para la reacción de condensación en medio acuoso básico, involucra el ataque de un silanol nucleofílico desprotonado sobre especies silicato neutras, como se propone en la reacción (III.9):



Esta reacción se lleva a cabo arriba del punto isoelectrico de la sílice (pH 1.5-4.5), donde los silanoles superficiales pueden estar desprotonados dependiendo de su acidez. La velocidad de condensación alcanza un máximo cerca de pH neutro donde existen concentraciones significativas de silanoles protonados y des-protonados. El mínimo se presenta cerca del punto isoelectrico.

- b) Con catálisis ácida: Con base en las observaciones relacionadas con la disminución de los tiempos de gelación en regiones abajo del punto isoelectrico de la sílice, se cree que el mecanismo de condensación por

catálisis ácida involucra especies silanol protonadas. Esta protonación hace al silicio más electrofílico y por lo tanto más susceptible al ataque nucleofílico. Las reacciones de condensación ocurren de manera preferencial entre especies neutras y silanoles protonados localizados en los monómeros, o en los grupos terminales de las cadenas⁶⁵.

3.2.3 Envejecimiento de los geles

Después de que se ha presentado la gelación, todavía puede ocurrir una gran variedad de cambios físicos y químicos, aún cuando se trabaje en condiciones para evitar la evaporación. Dentro de los cambios que se presentan están:

- 3.2.3.1 Polimerización: en geles de sílice elaborados a partir de la hidrólisis de alcóxidos, se ha demostrado que el número de enlaces entre las cadenas se incrementa aún mucho tiempo después de la gelación.
- 3.2.3.2 Sinéresis: puesto que las reacciones de condensación se siguen llevando a cabo, este incremento en los enlaces, también causa contracción en la red del gel. Al encogimiento del gel, y la consecuente expulsión de líquido de los poros, se le llama sinéresis.
- 3.2.3.3 Segregación: En algunos casos el envejecimiento de los geles produce heterogeneidad.

La viscosidad y la dureza del gel se incrementan con el tiempo, por tal razón es recomendable que los geles sufran un periodo de envejecimiento antes de secarlos, para evitar que se fracturen⁶⁶.

3.2.4 Secado de los geles

Inicialmente el gel está formado de una red sólida continua donde se encuentra incorporada una fase líquida continua. Cuando por causa de la evaporación, se empieza a exponer la fase sólida, el líquido tiende a dispersarse sobre el sólido, ocasionando que se produzca un esfuerzo en el líquido y se ejerza una fuerza de compresión sobre la red sólida. Esto provoca que la red del gel se colapse y se comprima a la misma velocidad que se evapora el líquido.

Ya que las interacciones físicas o químicas de los líquidos con las paredes del poro es una de las principales causas de las fuerzas capilares y de la formación de esfuerzos, éstas deben reducirse al máximo. La principal interacción se basa en la formación de enlaces de hidrógeno de los grupos OH⁻ de las paredes de los poros con el agua, estas interacciones dependen de: tamaño de poro, temperatura, estado químico de las paredes de los poros, la forma de los poros y su interconexión. Es necesario realizar la etapa de secado de manera lenta para prevenir la fractura de la pieza macroscópica, especialmente si se quieren preparar monolitos^{66,67}.

3.2.5 Estructura de los materiales sol-gel

De acuerdo con resultados obtenidos por diferentes técnicas de caracterización como son: difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear, y espectrometrías de infrarrojo y Raman, se ha llegado a la conclusión de que al preparar sílice a partir de TEOS, mediante el proceso sol-gel, se forman unidades estructurales en forma de anillos de 4 siloxanos (Figura III.6). Estas unidades formadas en la etapa inicial de hidrólisis, son mantenidas como la estructura básica en el gel, independientemente de las condiciones de hidrólisis y/o la morfología del gel. Se considera, que los grupos terminales, tales como el enlace Si-OH, permanecen sin reaccionar para estabilizar el anillo de cuatro siloxanos en el gel⁶⁸.

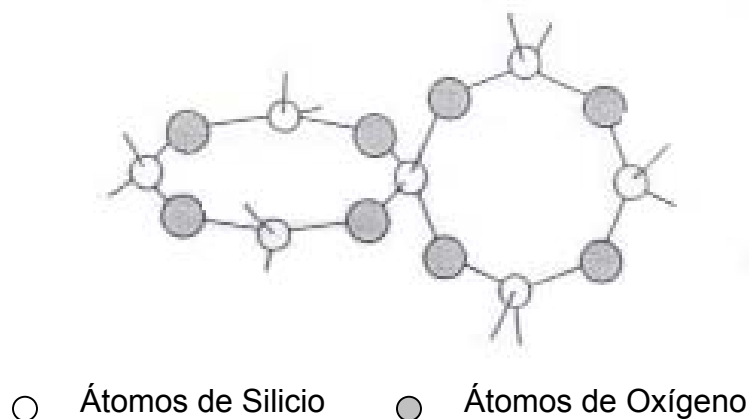


Figura III.5 Representación esquemática de anillos de siloxano a partir de TEOS.

4. EXTRACTANTES ESTUDIADOS

En este trabajo, la elección de los extractantes CYANEX 301 y CYANEX 471X, se hizo con base en la clasificación química de los metales en blandos y duros. Algunos iones metálicos de transición como Cu(II), Zn(II), Fe(II), Al(III) y Fe(III) están considerados como ácidos duros, mientras que Cu(I), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Pt(II) y Pd(II) son ácidos blandos. En particular, el Hg(II) tiende a formar complejos estables con bases clasificadas como blandas, como aquellos ligandos que contienen azufre dentro de su estructura⁶⁹, tal es el caso de los extractantes CYANEX 301 y CYANEX 471X.

4.1 Propiedades

Los extractantes CYANEX 301 (ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico) y CYANEX 471X (Sulfuro de Triisobutil Fosfina) son dos compuestos desarrollados por la empresa CYTEC de Canadá, cuya estructura química se muestra en la Figura III.7. En la Tabla III.1 se resumen algunas de sus propiedades físicas.

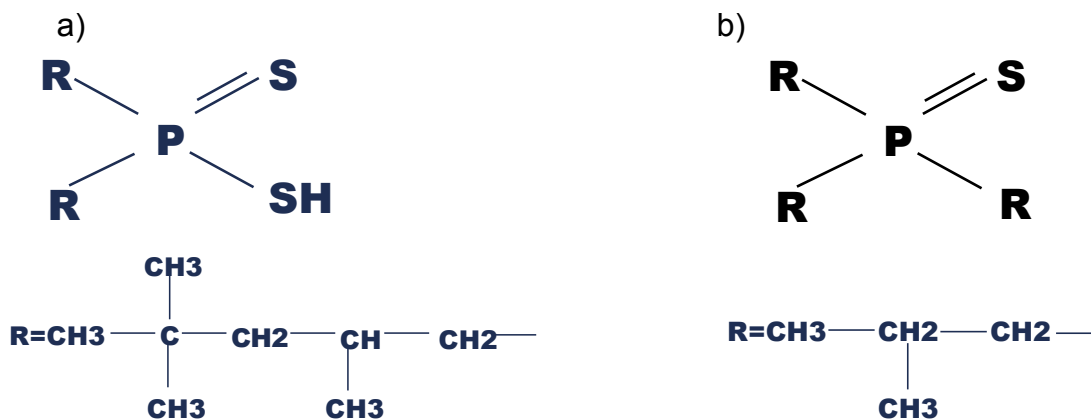


Figura III.6. Estructura química de: a) CYANEX 301 y b) CYANEX 471X

Tabla III.3. Propiedades físicas de los extractantes CYANEX 301 y CYANEX 471X^{70,71}

Propiedad	CYANEX 301	CYANEX 471X
Apariencia	Líquido verde	Sólido cristalino blanquecino
Gravedad específica	0.95 (24 °C)	0.91 (22 °C)
Solubilidad en agua	7 mg L ⁻¹	43 mg L ⁻¹
Peso molecular	322 g mol ⁻¹	237 g mol ⁻¹
Viscosidad	78 centipoise (24 °C)	-
Punto de ebullición	Degrada a 220 °C	58-59 °C (P. de fusión)
Punto de ignición	74 °C	-

4.2 Aplicaciones del CYANEX 301

El CYANEX 301 es un reactivo desarrollado para la extracción selectiva de zinc a partir de efluentes que al mismo tiempo presentan altos contenidos de calcio, tales como los generados en la fabricación de rayón. Es un compuesto ácido capaz de extraer diferentes metales pesados a $\text{pH} < 2$ sin tener la habilidad de separarlos. Sin embargo, se ha observado que ofrece gran selectividad para la extracción de metales pesados en presencia de metales alcalinotérreos⁷¹. La mayoría de las aplicaciones publicadas utilizando este extractante son a través del uso de la extracción líquido-líquido para diferentes metales como: Co^{72,73}, Ni⁷²⁻⁷⁴, Ag⁷⁵, As⁷⁶, Mo⁷⁷ y separación de lantánidos y actínidos⁷⁸. Particularmente para mercurio, T. Francis y M.L. P. Reddy⁷⁹ estudiaron la extracción líquido-líquido de este metal en medio de HCl, encontrando que el CYANEX 301 se comporta como un extractante solvatante, con estequiometría 1:2. Se estudió su selectividad en presencia de Ca, Mg y Ba, encontrando que ninguno de estos metales es extraído por este compuesto.

4.3 Aplicaciones del CYANEX 471X

Este compuesto fue desarrollado para ser aplicado en la industria hidrometalúrgica. Es un extractante solvatante que es capaz de extraer plata de medios sulfatos, nitratos⁸⁰ y cloruros⁷⁰. Se ha utilizado para la extracción de metales preciosos, por ejemplo, Martínez y col., estudiaron la extracción líquido-líquido de oro en cloruros, deduciendo que la reacción de extracción está representada por las estequiometrías: HAuCl_4L y HAuCl_4L_2 ($\text{L} = \text{CYANEX 471X}$). En este trabajo se evaluó la selectividad en presencia de Co, Cu, y Fe encontrando que ninguno de estos fue extraído⁸¹. Se ha usado en la extracción líquido-líquido de paladio de medios cloruros en presencia de tiocianato⁸². Aplicando la extracción por sorción, el CYANEX 471X se ha utilizado para la síntesis de nuevos polímeros funcionalizados, usándolos en la adsorción selectiva de Au(III) y Pd(II)⁸³⁻⁸⁴. En este mismo rubro, Marqués y col. inmovilizaron Pd(II) en un polímero funcionalizado con CYANEX 471X para aplicarlo como material cromatográfico para la adsorción selectiva de aminoácidos⁸⁵. En el campo de las membranas, este extractante se ha utilizado para la separación y concentración de Pd, Pt y Rh con membranas líquidas en fibras huecas, aplicándose a la recuperación de estos metales de residuos de convertidores catalíticos de automóviles⁸⁶.

Con respecto a las aplicaciones publicadas sobre la utilización del CYANEX 471X para la extracción de mercurio, Inoue y col. realizaron extracciones líquido-líquido en medios cloruros, con tolueno como disolvente, encontrando una estequiometría 1:2, de acuerdo con la reacción: $\text{HgCl}_2 + 2\text{S} \leftrightarrow \text{HgS}_2\text{Cl}_2$ ($K_{\text{ex}} = 3.98 \times 10^5$), donde $\text{S} = \text{CYANEX 471X}$ ⁸⁰. En este mismo medio, T. Francis y col.⁸⁷, utilizaron xileno como disolvente y le asociaron una estequiometría 1:4 ($\text{HgCl}_2 + 4\text{L} \leftrightarrow \text{HgCl}_2 \cdot 4\text{L}$, $\text{L} = \text{CYANEX 471X}$) con $K_{\text{ex}} = 5.47 \times 10^7$. En medio de nitratos, Singh y col. emplearon este extractante, determinando una estequiometría 1:1, proponiendo a $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2(\text{CYANEX 471})$ como la especie extraída. De su estudio de selectividad,

observaron que Ag(I) es extraído en la misma proporción que el Hg(II), mientras que Mn(II), Co(II), Zn(II) y Cd(II) no son extraídos, Cr(III), Ni(II), Cu(II) y Pb(II) fueron extraídos ligeramente (<20%), y Fe(III) se extrajo hasta un 70% a bajas concentraciones de HNO₃ (1 mmol L⁻¹)⁸⁸.

Utilizando membranas líquidas soportadas, se encontró una aplicación para el transporte de Hg(II) con el CYANEX 471X como acarreador en queroseno, en medios cloruros. Se reportó una estequiometría 1:2 como muestra la siguiente reacción: $\text{HgCl}_2 + 2\text{S} \leftrightarrow \text{HgCl}_2\text{S}_2$ ($K_{\text{ex}} = 4.0 \times 10^5$)⁸⁹. En otro trabajo⁹⁰, empleando membranas poliméricas de inclusión, en el mismo medio se obtuvo la misma estequiometría con una $K_{\text{ex}} = 1.25 \times 10^3$.

En cuanto a las aplicaciones de la extracción por sorción, Singh y col. impregnaron sílice gel con una de disolución de CYANEX 471X en tolueno y se aplicó para la extracción y separación de mercurio de efluentes residuales acuosos de la industria productora de papel. Como especie extraída se propuso Hg(NO₃)₂ con una $K_{\text{ex}} = 3.8 \times 10^5$. Se evaluó la selectividad del sorbente hacia el Hg(II) en presencia de otros iones en función de la concentración de HNO₃. Se encontró que Fe(III), Mn(II), Co(II), Ni(II) y Pb(II) no son retenidos cuando la concentración de HNO₃ es mayor de 0.01M, pero al disminuir el contenido de este ácido, se presentó un incremento en la extracción de estos metales. Zn(II) y Cd(II) no fueron extraídos en todo el intervalo estudiado.

Cabe señalar que todas las aplicaciones revisadas fueron desarrolladas para contenidos de Hg(II) del orden de mg L⁻¹ en sistemas de extracción fuera de línea.

5. TÉCNICA INSTRUMENTAL PARA LA MEDICIÓN DE MERCURIO

El mercurio es el único elemento metálico que es líquido a temperatura ambiente y que tiene una presión de vapor alta (0.16 Pa a 20°C). Como resultado de estas dos propiedades, el mercurio puede determinarse mediante su reducción al estado elemental, transfiriéndolo como fase vapor al paso óptico de un sistema de detección apropiado. A este proceso se le conoce como generación de vapor frío (CV por sus siglas en inglés) y se ha acoplado a diferentes instrumentos como son: AAS, ICP-AES, ICP-MS y AFS, de los cuales AAS sigue siendo el más utilizado en una gran diversidad de muestras.

La espectrometría de absorción atómica con generación de vapor frío (CV-AAS) es una técnica basada en la absorción de la radiación, a 253.7 nm, por el vapor de mercurio producido mediante reducción química. El vapor es transportado por un gas inerte hasta la celda de medición que está colocada en el paso de la luz monocromática generada por una lámpara de mercurio ubicada en el espectrómetro de absorción atómica, donde se lleva a cabo la medición de absorbancia (altura de pico) como función de la concentración de mercurio.

El borohiduro de sodio en disolución alcalina es uno de los reductores más utilizados para generar el vapor de mercurio. La reducción se lleva a cabo mediante la siguiente reacción:



La técnica de generación de vapor frío se ha acoplado a absorción atómica con ayuda de sistemas de inyección de flujo, donde la muestra y los reactivos son bombeados de manera continua, llevándose a cabo la reacción de reducción en línea, generando una señal transiente de absorbancia^{91,92}. La Figura III.8 muestra el espectrómetro de absorción atómica acoplado con un sistema de inyección de flujo, utilizado en el desarrollo de este trabajo.



Figura III.7 Espectrómetro de absorción atómica con sistema de inyección de flujo para la medición de mercurio por generación de vapor frío.

6. MATERIALES DE REFERENCIA

6.1 Definiciones

Material de Referencia (MR)

Material o sustancia cuyo(s) valor(es) de la(s) propiedad(es) es(son) suficientemente homogéneo(s) y bien definido(s) para permitir su uso para la calibración de un instrumento, la evaluación de un método o la atribución de valores a otros materiales.

Material de Referencia Certificado (MRC)

Material de referencia acompañado de un certificado cuyo(s) valor(es) de la(s) propiedad(es) es(son) certificado(s) por un procedimiento que establece su trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual los valores de la propiedad son expresados y para la cual cada valor certificado está acompañado de una incertidumbre con un nivel de confianza indicado⁹³.

6.2 Importancia de los Materiales de Referencia

La revolución tecnológica en materia de química analítica vivida por muchos laboratorios a mediados de 1980, aunado a normatividades cada vez más estrictas en materia ambiental, han provocado un incremento acelerado en la automatización instrumental exigiendo satisfacer indicadores de calidad analítica aún más estrictos. Como resultado de lo anterior, en especial, en áreas como alimentos, salud pública, ambiental y análisis clínicos, se incrementó el esfuerzo hacia el desarrollo de métodos y procedimientos diseñados para alcanzar tales niveles de funcionamiento⁹⁴.

Puntualmente, en el área de análisis ambientales, donde la infraestructura normativa ha crecido notablemente a nivel internacional, los laboratorios ambientales se ven obligados a satisfacer la demanda en materia de calidad de sus usuarios, involucrándose en esquemas de acreditación como la guía ISO/IEC 17025 (equivalente en México: NMX-EC-17025-IMNC-2000). De manera adicional, analíticamente se enfrentan con problemas propios de las muestras, ya que la medición del analito de interés se ve afectado por la matriz que lo rodea (agua, agua residual, suelos, lodos, sedimentos, aire, organismos biológicos y vegetales)^{95,96}. Para resolver los problemas citados, es necesario utilizar MR y MRC con matriz similar a la de las muestras y en la mayoría de los casos que sean de origen natural⁹⁷. Los materiales de referencia certificados son patrones de medición que generalmente se emplean en procesos analíticos y son herramientas fundamentales para:

- validar los métodos analíticos utilizados
- calibrar apropiadamente los instrumentos de medición
- demostrar la calidad de los resultados y verificar el desempeño analítico
- establecer trazabilidad de las mediciones analíticas
- satisfacer requisitos de acreditación

A pesar de que se ha creado la conciencia de la utilidad de los MR y MRC, no siempre se tiene una amplia disponibilidad de ellos en el mercado. Se ha establecido que la producción de los MRC sea realizada principalmente por organizaciones oficiales, como el National Institute of Standards and Technology (NIST) de los Estados Unidos de América, la Comisión Europea y el Centro Nacional de Metrología (CENAM) en México, entre otros Institutos Nacionales de Metrología (INM) del mundo, aunque también pueden participar organizaciones privadas. Ante esta responsabilidad, los INM's se enfrentan al problema de tratar de satisfacer la amplia gama de parámetros, matrices y niveles de concentración requeridos por los usuarios. El proceso de producción y certificación de materiales de referencia, en especial de matriz natural, es demandante de un minucioso trabajo técnico y científico de gran calidad, que requiere una alta inversión económica y de tiempo.

Actualmente, las guías ISO de la serie 30 (30, 31⁹⁸, 32⁹⁹, 33¹⁰⁰, 34¹⁰¹ y 35¹⁰²) establecen el contexto general que deben cubrir los productores de MRC. Un ejemplo de ello es la guía 34, donde se establecen los requisitos generales que debe cumplir el sistema de calidad de los productores de materiales de referencia para demostrar su competencia. De tal forma, que todas las organizaciones públicas o privadas, técnicamente competentes, que cubran tales requisitos pueden actuar como productores de materiales de referencia

6.3 Existencia de MRC para la medición de mercurio en sedimentos.

Se realizó una búsqueda en el COMAR "The international database for Certified Reference Materials"¹⁰³ en relación a la existencia de materiales de referencia de sedimentos con valores de referencia certificados para el contenido de mercurio. Los resultados se resumen en la Tabla III.4, de donde se puede observar que únicamente existe un material de referencia con valor certificado, incluyendo su incertidumbre (NMIJ CRM 7303a) con contenido de mercurio cercano al intervalo donde se considera que un sedimento no está contaminado (20-100 $\mu\text{g kg}^{-1}$). Los certificados de los materiales de referencia identificados como GBW no proporcionan evidencia suficiente para asegurar que los valores informados son certificados, ya que no manifiestan la incertidumbre de medición asociada con el valor, ni la ruta seguida para su certificación, la cual debe estar de acuerdo con alguno de los tres esquemas de certificación establecidos en la Guía ISO 35 (mediante un método definitivo, a través de dos o más métodos independientes en un solo laboratorio o mediante una red de laboratorios). Por lo tanto, se considera que los valores informados son únicamente de referencia.

Tabla III.4. Materiales de Referencia de sedimento

Identificación	Matriz	Productor	Hg, mg kg ⁻¹
NMIJ CRM 7303 a	Sedimento de lago	NMIJ	0.067 ± 0.006
IAEA-SL-1	Sedimento de lago	IAEA	0.13 ± 0.05*
1646 a	Sedimento de estuario	NIST	0.04*
GBW 07302	Sedimento de arroyo	IGGEO	0.040
GBW 07304	Sedimento de arroyo	IGGEO	0.044
GBW 07305	Sedimento de arroyo	IGGEO	0.10
GBW 07306	Sedimento de arroyo	IGGEO	0.045
GBW 07309 (GSD-9)	Sedimento de arroyo	IGGEO	0.083
GBW 07311 (GSD-11)	Sedimento de arroyo	IGGEO	0.072
GBW 07312	Sedimento de arroyo	IGGEO	0.056

*Declarado como valor de referencia

IAEA: International Atomic Energy Agency. Austria

NMIJ: National Metrology Institute of Japan

NIST: National Institute of Standards and Technology. EUA

IGGEO: Institute of Geophysical and Geochemical Exploration Office of CRMs. China

Con fundamento en el escenario planteado y como se estableció en los objetivos particulares de este proyecto, se consideró la posibilidad de aplicar los métodos de preconcentración desarrollados, como métodos alternativos para la certificación de mercurio total en un candidato a material de referencia de matriz natural de sedimento de presa.

7. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

De acuerdo con la definición de ISO, validación es el proceso de establecer las características de desempeño y las limitaciones de un método, así como de identificar las influencias que pueden cambiar dichas características y en que medida. Lo anterior se refiere al proceso de definir los requisitos analíticos y confirmar que el método bajo consideración tiene capacidades de desempeño consistentes con la aplicación requerida. La validación de métodos es considerada como una etapa crucial en el proceso integral del aseguramiento y control de calidad de mediciones químicas.

Un método analítico debe validarse en cualquiera de las siguientes situaciones:

- Cuando se desarrolla un nuevo método para un problema particular
- Al incorporar mejoras a un método establecido, o al extenderlo a un nuevo problema
- Cuando el control de calidad indica que un método establecido está cambiando con el tiempo
- Al utilizar un método establecido en un laboratorio diferente, o con diferentes analistas o instrumentos
- Para demostrar la equivalencia entre dos métodos, por ejemplo en la comparación de un método nuevo contra uno normalizado¹⁰⁴.

La validación de un método está altamente correlacionada con el desarrollo del mismo, de tal forma que muchos de los parámetros de desempeño pueden haber sido evaluados durante su desarrollo.

De acuerdo con la Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), para que la validación de un método sea considerada como completa, deben evaluarse los siguientes parámetros:¹⁰⁵

- Recuperación
- Sensibilidad
- Selectividad
- Robustez
- Límite de detección
- Límite de cuantificación
- Intervalo lineal y de trabajo
- Exactitud
 - Veracidad. Sesgo
 - Precisión: reproducibilidad y repetibilidad
- Incertidumbre

Bajo este contexto, y puesto que en este trabajo se desarrolló un nuevo método analítico, es recomendable que se realice su validación en forma completa (sección 3.4 del capítulo V de Resultados y Discusión).

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. REACTIVOS

- Agua desionizada, 18 M Ω de resistividad
- Triacetato de celulosa, TAC, Aldrich
- 2-nitrofenil octil éter, NPOE, Aldrich, 99 %
- Tetraetoxisilano, TEOS, Aldrich
- Diclorometano, Aldrich 99.6%
- Alcohol etílico, Aldrich
- CYANEX 301, Cytec Canada Inc.
- CYANEX 471X Cytec Canada Inc.
- HF grado reactivo, J.T. Baker
- HCl 37%, Aldrich, 99.999%
- HNO₃ 70%, Aldrich 99.999%
- HNO₃, grado reactivo, Aldrich 65%
- NaBH₄ grado reactivo, Aldrich, 98%
- NaOH grado reactivo, J.T. Baker 98.6%

2. MATERIALES DE REFERENCIA

- DMR-110b, Disolución Espectrométrica de Mercurio, 1010.5 mg L⁻¹ \pm 8.0 mg L⁻¹ de Hg en 3% HNO₃, certificado por el Centro Nacional de Metrología (CENAM) de México.
- SRM 2709, San Joaquin Soil, valor certificado para la fracción de masa de Hg de (1.40 \pm 0.08) mg kg⁻¹, elaborado por el National Institute of Standards and Technology (NIST), EUA.
- GSD-9, Sedimento de alcantarilla, valor de referencia para la fracción de masa de Hg de 0.083 mg kg⁻¹, elaborado por el Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, China.
- GSD-11, Sedimento de alcantarilla, valor de referencia para la fracción de masa de Hg de 0.083 mg kg⁻¹, elaborado por el Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, China.
- SRM 2723, Sulfur in diesel fuel oil, valor certificado para la fracción de masa de S de 11.0 mg kg⁻¹ \pm 1.1 mg kg⁻¹, NIST, EUA.

3. INSTRUMENTOS

- Sistema de purificación de agua de Millipore, modelo Milli Q.
- Espectrómetro de fluorescencia de rayos X, marca Siemens, modelo SRS3000.
- Difractómetro de Rayos X marca Siemens, modelo D 5000
- Espectrómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) marca Perkin Elmer, modelo spectrum GX equipado con un accesorio ATR (DuraSampl IR II de SensIR Technologies).
- Sistema de análisis térmicos, marca Mettler-Toledo, equipado con un calorímetro diferencial de barrido DSC 821 enfriado con nitrógeno y un analizador termogravimétrico TGA/SDTA 851e con software STAR 610.
- Sistema de preparación de muestras por microondas modelo MDS-2100 de CEM Corporation.
- Espectrómetro de Absorción Atómica (EAA), marca Perkin Elmer, modelo 5100zl, equipado con un automuestreador AS90 y un Sistema de Análisis por Inyección de Flujo, FIAS 400, que incluye dos bombas peristálticas y una válvula de 5 puertos dentro de su configuración.
- Espectrómetro de Masas de Alta Resolución con Plasma Acoplado por Inducción (ICP-MS), modelo Element de Finnigan Mat.
- Espectrómetro de Fluorescencia Atómica con generación de vapor frío (CV-AFS), marca PS Analytical, modelo Millennium Merlin System.
- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) marca Jeol, modelo JSM 6300 resolución de 4 nm, aumentos máximos de 300000X, acoplado con un EDS y un WDS.
- Porosímetro (analizador de adsorción de gas) Brunauer-Emmett-Teller, BET, marca Micromeritics, modelo ASAP2010
- Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) marca Bruker modelo ASX300.
- 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 electrónica Mettler-Toledo, SR32001, con un alcance máximo de medición de 32100 g, resolución de 0,1 g.
- Balanza electrónica Mettler-Toledo, modelo AT201, con un alcance máximo de medición de 205 g, resoluciones de 0,1 y 0,01 mg.
- Balanza electrónica, Sartorius, modelo 1702, con un alcance máximo de medición de 200 g, resolución de 0.1 mg.
- Analizador de partículas Malvern, modelo Mastersizer X

4. PROCEDIMIENTO

4.1 Muestreo y procesamiento de un sedimento de presa

El sedimento utilizado en este trabajo, fue tomado de la presa “El Centenario”, ubicada al este de la Ciudad de Querétaro en el municipio de San Juan del Río en del estado de Querétaro (Figura IV.1). La selección del sitio de muestreo se hizo considerando el historial analítico de la zona, proporcionado por la Comisión Nacional del Agua (CNA), delegación Querétaro. Adicionalmente se hizo un muestreo en diferentes puntos a lo largo de la orilla de la presa (marcados como 1, 2 y 3 en la Figura IV.1), de cada punto se tomaron muestras duplicadas: de la superficie, y del interior de la presa (a 2 m de la orilla) a 10 cm de profundidad. Mediante CV-AAS, se midió el contenido de mercurio en cada una de éstas muestras, encontrando que todas estaban por debajo del límite de cuantificación (0.1 mg kg^{-1}). Con base en estos resultados, se consideró que el sedimento seleccionado era una buena matriz para desarrollar los métodos de preconcentración propuestos. Se decidió tomar la muestra, candidato a material de referencia, del punto identificado como 2 en la Figura IV.1 del interior de la presa (a 2 m de la orilla).

Se tomaron 90 kg de sedimento húmedo 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 Centro Nacional de Metrología (CENAM) en Querétaro.

El sedimento húmedo fue secado a temperatura ambiente ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$) hasta obtener peso constante. Una vez seco, el material fue molido en un molino de carburo de tungsteno y tamizado a través de mallas de acero inoxidable, para obtener un sedimento con tamaño de partícula menor a $63 \mu\text{m}$. Posteriormente el material fue homogeneizado en un homogeneizador giratorio de polvos, y con ayuda de un vibrador y divisor de polvos. Finalmente el material fue envasado en frascos de vidrio ámbar (aproximadamente 50 g de material en cada frasco) y se midió el contenido de humedad. El sedimento contenido en un lote de 100 frascos representa a un candidato a material de referencia y se utilizó en los métodos de preconcentración y determinación de mercurio descritos en esta tesis.

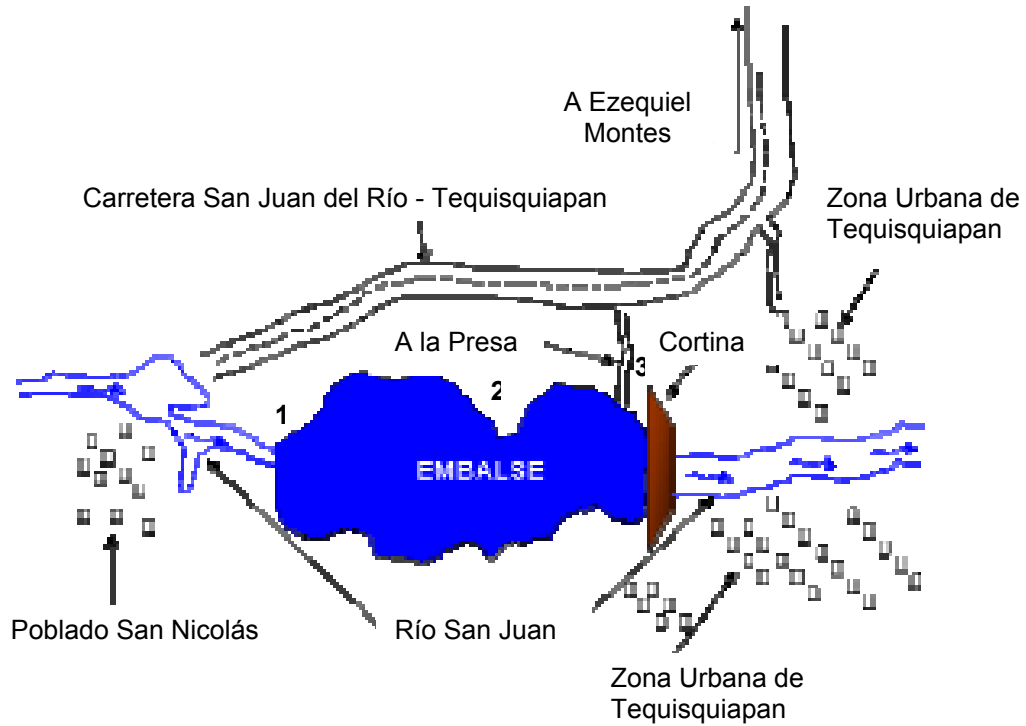


Figura IV.1 Ubicación de los sitios de muestreo en la Presa el Centenario

4.2 Digestión de las muestras de sedimento

Por las características volátiles del mercurio, la digestión de las muestras de sedimento se hizo mediante un sistema cerrado utilizando la energía de microondas. Se aplicó el método EPA 3051 “Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils”. Se pesaron 0.25 g del sedimento, se adicionaron 5 mL de HNO₃ de alta pureza y se procedió a la digestión de acuerdo con el programa descrito en la Tabla IV.1. Una vez terminado el proceso, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se filtraron y se diluyeron a 100 mL (o 100 g) con agua desionizada.

Tabla IV.1 Programa de digestión de los sedimentos por microondas

Método	EPA 3051
Etapas	1
Potencia (%)	100
Tiempo (min)	20
TAP (min)	10
TEMP (°C)	175

4.3 Extracción de Hg con Membranas Poliméricas de Inclusión (MPI)

Ya que la optimización del desempeño de las MPI se hizo en celdas de permeación de dos compartimentos (Figura III.3) cuyo diseño no permite realizar preconcentración, se utilizó un sedimento con alto contenido de mercurio, con la finalidad de facilitar su determinación por CV-AAS. El sedimento seleccionado fue caracterizado previamente midiendo la fracción de masa de Hg ($28.6 \pm 0.7 \mu\text{g kg}^{-1}$) y de diferentes componentes en la matriz¹⁰⁶.

En los experimentos con membranas, la permeabilidad, P, se evaluó utilizando la ecuación IV.1:

$$P = \frac{J}{[\text{Hg(II)}]_a} = -\frac{V_a}{A} \frac{1}{[\text{Hg(II)}]_a} \frac{d[\text{Hg(II)}]_f}{dt} \quad (\text{IV.1})$$

Donde V_a es el volumen de disolución en la fase de alimentación, A es el área efectiva de la membrana, t es el tiempo y $[\text{Hg(II)}]_a$ es la concentración de mercurio en la fase de alimentación.

De acuerdo a la ecuación IV.1, la permeabilidad es dependiente del tiempo, por lo que su integración genera la ecuación IV.2:

$$\ln \frac{[\text{Hg(II)}]_t}{[\text{Hg(II)}]_0} = -P \frac{A}{V_a} t \quad (\text{IV.2})$$

Donde $[\text{Hg(II)}]_t$ es la concentración de Hg en alimentación en un tiempo t, $[\text{Hg(II)}]_0$, es la concentración de Hg en alimentación al inicio.

4.3.1 Preparación de las MPI

Las MPI se prepararon disolviendo el TAC, el plastificante NPOE y el extractante CYANEX 471X en 10 mL de CH_2Cl_2 . Esta disolución se vierte en un recipiente de vidrio de 5 cm de diámetro, se tapa y se deja evaporar durante toda la noche a temperatura ambiente.

4.3.2 Comportamiento Extractivo de las MPI en celdas de dos compartimentos

Después de que se prepara la membrana de acuerdo al punto 4.3.1, ésta se separa cuidadosamente del fondo del recipiente y se coloca en medio de la celda de permeación de dos compartimentos, separando las fases de alimentación y recuperación. Ambas fases se agitan a una velocidad de 650 rpm o mayor, para garantizar que las fases tienen un mezclado uniforme y para minimizar el espesor de las interfases a ambos lados de la membrana. Se tomaron muestras de 1 mL a diferentes intervalos durante el transcurso del experimento, para monitorear el transporte de mercurio.

Como fase de alimentación se colocó una disolución compuesta de sedimento digerido con HNO_3 (0.2 g de sedimento con una fracción de masa de Hg de 28.6 ± 0.7 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) aforando a un volumen final de 100 mL), cuyo contenido aproximado de Hg(II) es de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. En recuperación se utilizó una disolución de NaCl 0.2 mol L^{-1} a pH 12.3. Los experimentos se hicieron fuera de línea y por el diseño de la celda no se realizó preconcentración en esta etapa. Se evaluaron los parámetros que se describen a continuación, para conocer la capacidad de transporte de Hg(II) por las membranas.

4.3.2.1 Optimización de la composición de las MPI

Como punto de partida se consideró la siguiente composición de la membrana: 0.03 g de TAC, 0.06 g de NPOE y 0.01 g de Cyanex 471X. Con la finalidad de obtener los mejores resultados en la extracción y recuperación de Hg, se procedió a optimizar la composición variando la cantidad de los componentes señalados (en el diseño del experimento se varió un componente a la vez, permaneciendo constantes los otros dos), en los intervalos que se incluyen a continuación:

- TAC: 0.015-0.030 g
- NPOE: 0-0.09 g
- CYANEX 471X: 0-0.015 g

4.3.2.2 Selectividad de las MPI

Experimentalmente se realizaron las siguientes acciones para evaluar la selectividad:

- 1) Se hizo un análisis semicuantitativo de los siguientes elementos por Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado por Inducción (ICP-AES): As, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, K, Mg, Mn, P, Pb, S y Zn.
- 2) Estos elementos se midieron en las soluciones de alimentación y recuperación al inicio y al final del proceso de transporte a través de la MPI.
- 3) Se calculó el factor de separación de Hg con respecto a cada uno de los elementos medidos, mediante la siguiente ecuación:

$$F.S. = \frac{[Hg]_{r,f} [Mx]_{a,i}}{[Hg]_{a,i} [Mx]_{r,f}} \quad (\text{IV.3})$$

donde,

$[Hg]_{a,i}$ = Concentración inicial de Hg en la fase de alimentación

$[Hg]_{r,f}$ = Concentración final de Hg en la fase de recuperación

$[Mx]_{a,i}$ = Concentración inicial del Metal X en la fase de alimentación

$[Mx]_{r,f}$ = Concentración final del Metal X en la fase de recuperación

4.3.2.3 Estabilidad de las MPI

Se evaluó la estabilidad de las membranas por ciclos de 5 horas, se probaron dos formas de enjuagarlas después de cada ciclo:

- Enjuague con agua, a ambos lados de la membrana, con agitación durante 1 hora, posteriormente dejar en reposo con agua durante toda la noche.
- Enjuague con disolución de recuperación ($\text{NaCl } 0.2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 12.3), a ambos lados de la membrana, con agitación durante 1 hora. Enjuagar con agua y dejar en reposo con agua durante toda la noche.

4.3.3 Extracción con MPI en celdas de flujo continuo fuera de línea.

Se evaluó el comportamiento extractivo de las MPI en una celda de permeación de flujo continuo fuera de línea (Figura III.4). Se probaron diferentes tiempos de extracción, con un flujo de 1 mL min^{-1} tanto en alimentación como en recuperación.

4.4 Extracción de Hg con materiales sol-gel

4.4.1 Preparación de los materiales sorbentes mediante el proceso sol-gel

La preparación de los geles se realizó con base en el procedimiento descrito por Khan y col.¹⁰⁷. Se mezcló el tetraetoxisilano con un exceso de agua desionizada, se agregaron 25 mL de una disolución etanólica del extractante (CYANEX 301 o CYANEX 471X) en presencia de 0.001 mol L^{-1} de catalizador (HF). La mezcla se agitó en un baño ultrasónico durante 30 minutos. Al cabo de este tiempo, se dejó en reposo hasta que se observó la formación del gel. El gel se dejó madurar y secar a temperatura ambiente hasta obtener peso constante. Una vez seco, el xerogel se molió y se tamizó a un tamaño de partícula entre 100 y 250 μm . También se preparó un gel blanco de control (sin extractante) mediante el mismo procedimiento.

4.4.2 Caracterización de los geles

A continuación se describen las diferentes pruebas realizadas para conocer las características de los geles utilizados como sorbentes en este trabajo:

- 4.4.2.1 La cantidad de extractante presente en los geles se evaluó utilizando Fluorescencia de Rayos X (FRX), con atmósfera de helio, con una fuente de excitación de 30 kV y 60 mA. Se aplicó un tiempo de recolección de pulsos de 30 s tanto para el pico como para el ruido de fondo. Se seleccionó la línea espectral $K\alpha$ 1,2. El CYANEX 301 y el CYANEX 471X fueron extraídos de los geles con queroseno mediante agitación mecánica durante 1 hora, se separaron las fases y se midió el contenido de azufre en la fase líquida por FRX.
- 4.4.2.2 Para evaluar la cristalinidad se utilizó un Difractómetro de Rayos X con una fuente de rayos X de cobre operado a 30 kV y 30 mA, equipado con un detector de centelleo con geometría de alta resolución. Como preparación de la muestra, solamente se colocaron los geles en una película adhesiva y se hizo un análisis cualitativo en el intervalo angular 2θ de 3 a 60° (44-1.54 nm). Se obtuvieron los difractogramas característicos de los geles con extractante y de un blanco (gel sin extractante).
- 4.4.2.3 Con la finalidad de conocer la estabilidad térmica de los materiales preparados se hicieron análisis térmicos. Se obtuvieron los termogramas de geles con diferentes composiciones de extractante y del blanco, bajo una atmósfera de oxígeno y nitrógeno a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.
- 4.4.2.4 Para identificar los principales grupos funcionales, se obtuvieron los espectros de infrarrojo (ATR) en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} para geles con diferente composición de extractante y el blanco. Se prepararon geles con alto contenido de extractante para poder identificar sus grupos funcionales característicos. No fue necesario realizar alguna preparación de las muestras antes de analizarlas.
- 4.4.2.5 Los geles sorbentes también fueron analizados en un microscopio electrónico de barrido con alto vacío. Las muestras se colocaron en un portamuestras, se recubrieron con oro y se observaron en el MEB. bajo las siguientes condiciones experimentales: 15 KeV de potencial de aceleración, distancia de trabajo de 5 mm, 1×10^{-8} de corriente en la copa de Faraday, resolución de la imagen 1024 x 1024 píxeles. El MEB tiene una resolución nominal de 3.5 nm.

- 4.4.2.6 Para evaluar la estructura de los poros de los materiales sorbentes, se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de vapor de nitrógeno (77 K) con un equipo BET (Brunauer-Emmett-Teller). Se evaluó el volumen y tamaño de poro, así como el área superficial de los geles blanco y con CYANEX 301 y 471X.
- 4.4.2.7 Para conocer más sobre la estructura de la red de sílice en los materiales sol-gel, se obtuvieron los espectros de ^{29}Si por RMN bajo las siguientes condiciones: los experimentos fueron High Power Decoupling Magic Angle Spinning (HPDEC-MAS), donde el núcleo “desacoplado” fue el ^1H , la muestra se giró a 5 kHz en un rotor de zirconio de 4 mm. a 300 MHz (frecuencia de resonancia de ^1H), la frecuencia de resonancia del ^{29}Si en este espectrómetro es de 59.63 MHz, con una sonda de 4 mm.

4.4.3 Comportamiento extractivo de los geles fuera de línea

4.4.3.1 Extracción de Hg en columna fuera de línea

Como parte del desarrollo de un método de preconcentración, es fundamental que el analito de interés sea extraído de la matriz que lo contiene. Pero aún más importante es que pueda ser recuperado posteriormente con la mayor eficiencia posible, para no provocar efectos de memoria en mediciones sucesivas. Para cumplir con este propósito se evaluaron los parámetros que se describen a continuación, realizando experimentos en columna fuera de línea. Para todas las pruebas se empacaron 0.1 g del gel, conteniendo CYANEX 301 o CYANEX 471X, en una columna tipo jeringa de 5 mL. A través de la columna se pasaron 5 mL de la disolución de sedimento digerido con HNO_3 , con un contenido de Hg(II) de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, a una velocidad de flujo de 1 mL min^{-1} . Posteriormente se recuperó el mercurio extraído con 5 mL de un eluyente adecuado a la misma velocidad de flujo señalada.

- Efecto de diferentes eluyentes

Se evaluó el efecto de los compuestos: $\text{KI } 0.02 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NH}_4\text{Cl } 0.01 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0.01 \text{ mol L}^{-1}$ y $\text{HCl } 2\text{-}12 \text{ mol L}^{-1}$, sobre el % de recuperación del mercurio extraído por los geles.

- Efecto de la concentración de extractante

Se prepararon geles con diferentes concentraciones de extractante, CYANEX 301 de $0.2\text{-}58 \text{ mmol kg}^{-1}$ y CYANEX 471X de $0.3\text{-}75 \text{ mmol kg}^{-1}$. Se evaluó la influencia de la concentración de extractante sobre los porcentajes de extracción y recuperación de mercurio. Se seleccionaron los geles con los que se obtuvo el mejor compromiso de extracción-recuperación.

4.4.3.2 Extracción de Hg en “batch”

Para evaluar el comportamiento extractivo de los geles con CYANEX 301 y CYANEX 471X, se diseñaron los experimentos que se describen a continuación, los cuales se realizaron pesando una cantidad del gel y poniéndola en contacto con 10 mL de una disolución de Hg(II) en HNO₃ 5% (v/v) en un vial de polietileno. Los viales fueron agitados en un agitador mecánico rotatorio por un tiempo determinado, se dejaron reposar para separar la fase sólida de la líquida y se midió el contenido de mercurio en la fase líquida por CV-AAS.

- Cinética de la reacción de extracción

Se determinó el tiempo de agitación necesario para alcanzar las condiciones de equilibrio de la extracción, se colocaron 5 mg del gel con CYANEX 301 (0.57 mmol kg⁻¹) o con CYANEX 471X (75 mmol kg⁻¹), en contacto con 10 mL de una disolución de Hg(II) de 20 y 50 µg L⁻¹ respectivamente, se agitó la mezcla durante diferentes tiempos desde 0.5 hasta 60 minutos.

- Evaluación de la homogeneidad de los geles

Para evaluar la homogeneidad de la distribución del extractante en los geles preparados, diferentes cantidades de gel (5-20 mg) conteniendo CYANEX 301 (0.57 mmol kg⁻¹) y CYANEX 471X (75 mmol kg⁻¹) fueron agitadas durante 20 y 30 minutos, respectivamente. Se evaluó el efecto de la cantidad de gel, sobre el coeficiente de distribución (D).

- Efecto de la concentración de extractante

Se realizaron experimentos variando la concentración de extractante CYANEX 301 (0.12 - 0.57 mmol kg⁻¹) y CYANEX 471X (0.3 – 75 mmol kg⁻¹) en el gel. 5 mg de gel se pusieron en agitación con 10 mL de una disolución de 20 µg L⁻¹ de Hg(II) para el gel con CYANEX 301 y de 50 µg L⁻¹ de Hg(II) para el gel con CYANEX 471X durante 20 y 30 minutos respectivamente. A partir de los resultados obtenidos, se calcularon los coeficientes de distribución, evaluando el efecto de esta variable.

- Efecto de la concentración de mercurio en fase acuosa

Mediante este estudio se evaluó la capacidad de carga del gel en relación al mercurio. 5 mg del gel con CYANEX 301 (0.57 mmol kg⁻¹) y 471X (75 mmol kg⁻¹), se agitaron durante 20 y 30 minutos respectivamente, con 10 mL de una disolución de Hg(II) a diferentes concentraciones. De 2.5 – 50 µg L⁻¹ de Hg(II) en HNO₃ 5% (v/v) para el gel con CYANEX 301 y de 100-600 µg L⁻¹ de Hg(II) para el gel con CYANEX 471X.

4.4.4 Optimización del proceso de preconcentración de mercurio en línea

Después de analizar los resultados obtenidos de la extracción y re-extracción de mercurio en columna fuera de línea, se procedió a acoplar la columna en línea con el espectrómetro de absorción atómica con ayuda de un sistema de inyección de flujo equipado con dos bombas peristálticas y una válvula de 5 puertos. En la Figura IV.2 se muestra un diagrama esquemático de la configuración de la válvula, modificada para la preconcentración de mercurio en línea. La válvula cambia de la posición de carga a elución, de manera automática, controlada por el software del instrumento. Para este sistema se utilizó una columna de silicón de 4 cm de longitud y 5 mm de diámetro interno con papel filtro y fibra de vidrio en los extremos para evitar pérdidas del gel (Figura IV.3). En la columna se empacaron 0.1 g de gel y se sometió a varios ciclos de lavado con HNO_3 5 % (v/v), HCl 2 mol L^{-1} y agua, previo a su uso en la extracción y preconcentración de mercurio.

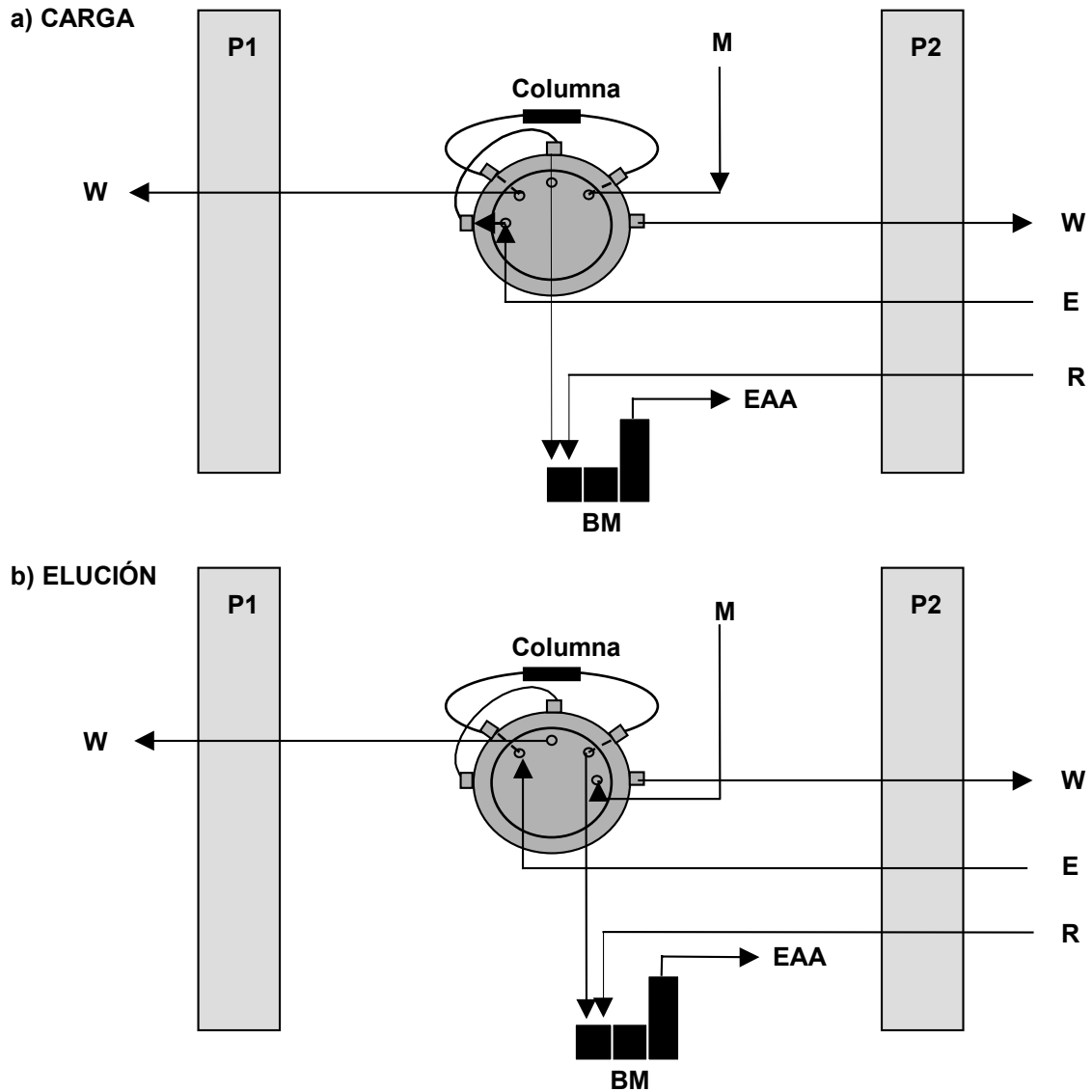


Figura IV.2 Diagrama esquemático de la válvula de 5 puertos del FIAS para la determinación de Hg por CV-AAS. E, eluyente; W, residuos; R, reductor; BM, bloques de mezclado; M, muestra proveniente del automuestreador; P1 y P2, Bomba peristáltica 1 y 2.

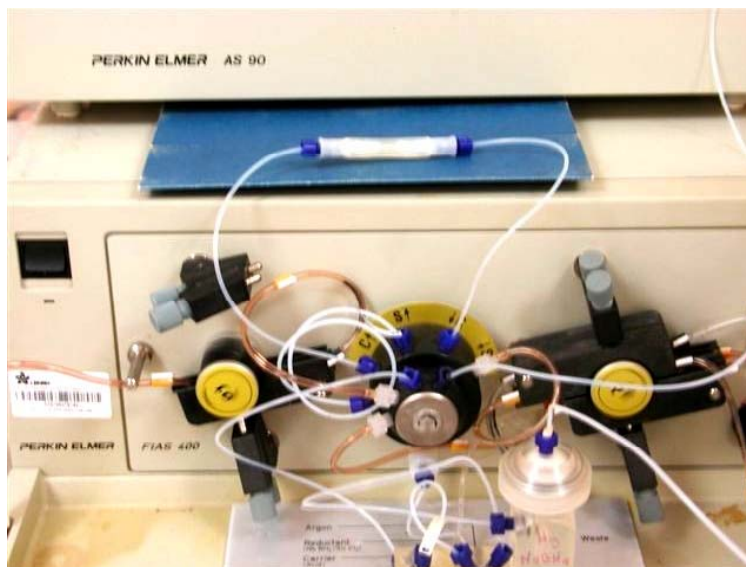


Figura IV.3 Columna de preconcentración de Hg acoplada al sistema FIAS-EAA

Con este sistema, se evaluó el efecto de diferentes variables sobre la altura del pico de la señal de absorbancia del mercurio detectado por CV-AAS. Las variables estudiadas fueron las siguientes:

- Flujo de argón
- Concentración del eluyente
- Flujo de eluyente y reductor
- Tiempo de preconcentración
- Tiempo de elución
- Estabilidad de la columna

En la Tabla IV.2 se presentan las condiciones experimentales óptimas de los métodos desarrollados para la preconcentración y medición de mercurio. Con relación al programa del FIAS, éste consta de cuatro etapas, en la etapa denominada PF (pre-llenado), la válvula de 5 puertos (Figura IV.2) se encuentra en la posición de elución y la bomba 2 (P2) está introduciendo la disolución acarreadora (HCl) a través de la columna de preconcentración, para enjuagarla y acondicionarla. Mientras tanto, la bomba 2 (P2) llena la tubería que conduce la muestra y descarga el exceso a los residuos (W). Esta etapa dura 20 s, para asegurar que todas las mangueras estén llenas con las soluciones adecuadas y para eliminar burbujas. La siguiente etapa, preconcentración (P), está dividida en dos pasos, en el primero, la válvula se encuentra en la posición de carga (L), P1 alimenta la muestra a través de la columna de preconcentración durante 80 s, para que el mercurio contenido en la muestra, sea retenido por el extractante presente en la columna. P2 se encuentra apagada para ahorrar reactivos (acarreador y reductor). En el segundo paso de preconcentración, P1 aun se encuentra alimentando la muestra, P2 es encendida, durante 10 s alimenta a las disoluciones acarreadora (eluyente) y reductora para estabilizar los flujos. En la etapa de

elución (E), la válvula del FIAS se mueve hacia la posición de elución y se introduce el acarreador o eluyente (HCl) en contracorriente a la columna de preconcentración. El mercurio preconcentrado es transportado hacia los bloques de mezclado, donde se combina con el flujo del reductor ($\text{NaBH}_4/\text{NaOH}$) para producir el vapor de mercurio metálico. Finalmente el vapor de mercurio es transportado por un flujo de argón hacia la celda de cuarzo en el EAA, donde se registra la señal de absorbancia.

Tabla IV.2. Condiciones experimentales óptimas para la medición de mercurio por CV-AAS

EAA. Parámetros Instrumentales							
Longitud de Onda		253.7 nm					
Slit		0.7 nm					
Lámpara		EDL					
Parámetros del FIAS			Programa del FIAS				
Acarreador (eluyente)	HCl 2 mol L ⁻¹		Paso	Tiempo (s)	P1 (rpm)	P2 (rpm)	Posición de la Válvula
Reductor	NaBH ₄ 0.2% (m/v) / NaOH 0.05% (m/v)						
Flujo de argón	50 - 100 mL min ⁻¹		PF	20	100	120	E
Flujo de eluyente	8.5 mL min ⁻¹		P	80	100	0	L
Flujo de reductor	4.5 mL min ⁻¹		P	10	100	100	L
Flujo de muestra	6.4 mL min ⁻¹		E	5	0	100	E

4.4.5 Validación de los métodos de preconcentración desarrollados

Después de haber optimizado los métodos de preconcentración de mercurio utilizando geles cargados con CYANEX 301 y CYANEX 471X, bajo las condiciones experimentales citadas en la Tabla IV.2 se continuó con su validación para conocer los parámetros de desempeño analítico. Los parámetros evaluados fueron los siguientes:

4.4.5.1 Intervalo lineal y de trabajo

Estos parámetros se estudiaron utilizando blancos (HNO_3 5% v/v) y disoluciones de mercurio de diferentes concentraciones (0.05 - 3 $\mu\text{g L}^{-1}$), preparadas a partir de diluciones del material de referencia DMR 110b (disolución espectrométrica de mercurio, 1010.5 mg kg⁻¹ \pm 8.0 mg kg⁻¹ de Hg en 3% (v/v) HNO_3 , CENAM). Cada una de las disoluciones se pasó a través de la columna de preconcentración, bajo condiciones previamente optimizadas. Se obtuvo la señal de absorbancia (altura de pico), se graficó vs la concentración de mercurio y se buscó el intervalo donde los datos se ajustaran a una función de calibración lineal, mediante el método de mínimos cuadrados.

4.4.5.2 Sensibilidad

A partir de la pendiente de la función de calibración que define el intervalo lineal, se calculó la sensibilidad de los métodos de preconcentración desarrollados.

4.4.5.3 Límite de detección y cuantificación

Para evaluar estos parámetros se consideraron las siguientes expresiones:

$$L.D. = \overline{y_b} + 3s_b \quad (IV. 4)$$

$$L.C. = \overline{y_b} + 10s_b \quad (IV. 5)$$

Donde $\overline{y_b}$ representa el promedio de las mediciones del blanco y s_b es la desviación estándar de las mediciones del blanco.

El blanco se preparó colocando 5 mL de HNO₃ en un vaso de microondas y se sometió al mismo proceso de digestión y preparación que las muestras. De esta forma se prepararon 10 blancos de manera independiente y se midió la señal de absorbancia en cada uno de ellos (altura de pico). Mediante el uso de la función de calibración, se transformaron los valores de absorbancia en unidades de concentración.

4.4.5.4 Factor de enriquecimiento

Aunque este no es un parámetro de validación, es una característica importante de los métodos de preconcentración. El factor de enriquecimiento se calculó a partir de la relación entre la pendiente de la curva de calibración para mercurio, obtenida empleando los métodos de preconcentración (m_p), y la pendiente de la curva de calibración sin preconcentración ($m_{s/p}$), como se indica en la ecuación IV.6.

$$FE = \frac{m_p}{m_{s/p}} \quad (IV.6)$$

4.4.5.5 Selectividad

Estudio de Interferencias: Se evaluó el efecto de diferentes iones co-existentes sobre la señal de absorbancia del mercurio. Además de considerar la composición de la matriz de los sedimentos, los iones estudiados se seleccionaron con base en los siguientes criterios:

1. Iones que se han reportado como interferencias para el método de medición de Hg por absorción atómica con generación de vapor frío, ya que pueden reaccionar con el NaBH₄, por ejemplo: Cr(III) Ni(II), Cu(II), Pb(II), As(V).

2. Iones que pueden ser extraídos por los extractantes estudiados: CYANEX 301, Ni(II), Cu(II), Fe(III), Co(II), Zn(II), As(V); CYANEX 471X Ni(II), Cu(II), Pb(II).
3. Iones que están presentes en los sedimentos como componentes mayoritarios, Na(I), Mg(II), Al(III), K(I), Ca(II), Fe(III).

La presencia de todos estos iones en la matriz del sedimento, se corroboró realizando un análisis semicuantitativo del sedimento digerido utilizando un espectrómetro de masas con plasma acoplado por inducción (ICP-MS). Las concentraciones estudiadas, también fueron seleccionadas con base en este análisis. Los resultados coincidieron con el contenido típico elemental de sedimentos de origen no marino, a excepción de Na, K y Ca que están por encima de los valores típicos.

También se hicieron experimentos para evaluar la presencia de efectos de matriz en la medición de mercurio en muestras reales de sedimento.

4.4.5.6 Exactitud

Precisión: Se evaluó en condiciones de repetibilidad, realizando 10 mediciones de cada una de las disoluciones de 0.5 y 1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg en HNO_3 5% (v/v). Se calculó la desviación estándar relativa de las mediciones.

Veracidad: Se compararon los resultados obtenidos mediante los métodos propuestos contra los valores certificados (o de referencia) de tres materiales de referencia diferentes, de matriz natural. Se evaluó el % de recuperación en cada caso. Alternativamente, se compararon los resultados obtenidos contra los encontrados por métodos alternos de medición (ICP-MS y CV-AFS)

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La presentación y discusión de los resultados se hará dentro de los siguientes rubros:

1. Muestreo y procesamiento de un sedimento de presa
2. Extracción de Hg(II) con MPI
3. Extracción de Hg(II) con materiales sol-gel

1. MUESTREO Y PROCESAMIENTO DE UN SEDIMENTO DE PRESA

A continuación se presenta cada uno de los pasos seguidos en la preparación del sedimento, así como los resultados obtenidos como parte del control del proceso.

1.1 *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 ± 2 °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 secase uniformemente. Mediante mediciones de masa, se llevó un registro de la pérdida de humedad del material. Este proceso duró trece días hasta la obtención de peso constante. En la Figura V.1 se presenta la gráfica de la masa perdida así como el porcentaje de masa perdida acumulada contra los días que duró el proceso de secado. Después de 13 días se mantuvo constante la masa, 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 de la masa total del sedimento se pierde aproximadamente un 25% por secado del material.

1.2 *Molienda y tamizado*

Una vez que el sedimento fue secado, 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 apertura (1 mm, 250 μ m, 125 μ m y 63 μ 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 μ m. En el proceso de molienda y tamizado se

registraron las masas de las fracciones obtenidas al pasar las mallas seleccionadas. La Figura V.2 muestra la fracción de masa de material retenido en cada malla con diferentes aperturas nominales. Así podemos observar que de la porción de interés (< 63 μm) se obtiene un rendimiento del 25 %. Si se requiere aumentar el rendimiento, sería necesario incrementar el tiempo de molienda, pero al mismo tiempo se tendría que evaluar el efecto sobre la contaminación del material.

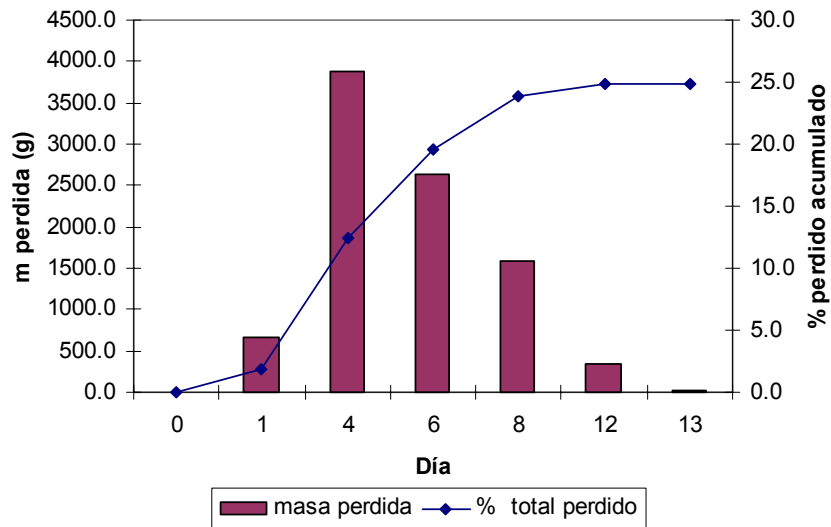


Figura V.1 Pérdida de peso durante el proceso de secado del sedimento.

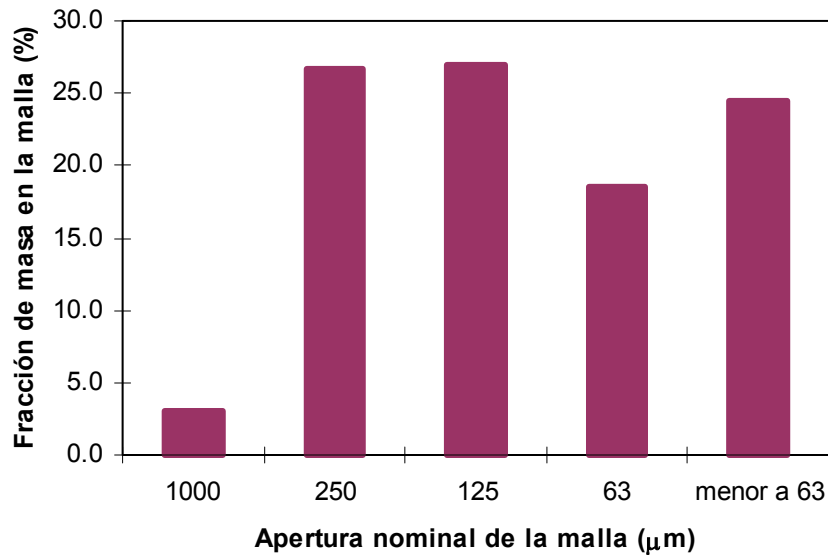


Figura V.2 Distribución del tamaño de partícula de acuerdo con la apertura nominal de las mallas

1.3 Homogeneización

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

a. Con un homogeneizador giratorio de polvos.

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

b. Con un vibrador y divisor de polvos.

La homogeneización se realizó siguiendo el protocolo resumido en la Tabla V.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 V.3.b), 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.

Por cada bolsa se obtuvieron 10 porciones, cada una de las cuales 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.

a)



b)



Figura V.3 a) Homogeneizador giratorio de polvos b) Divisor de polvos

Tabla V.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

Para evaluar la homogeneidad física del lote de sedimento ya envasado, se utilizó un analizador de partículas, para determinar la distribución del tamaño de partícula. Se hizo un muestreo de 5 botellas del lote, 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, la relación entre las fuentes de variación se muestra en la Tabla V.2, donde se incluye la suma de cuadrados (x =medición) y los grados de libertad. La prueba F indica que $F < F_{crítica}$ para un $\alpha=5\%$, por lo tanto se considera que la distribución del tamaño de partícula en el lote es homogénea.

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

Origen de las Variaciones	$\sum x^2$	G. L.	$\overline{x^2}$	F	P	$F_{crítica}$
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 V.4 se observa la distribución del tamaño de partícula en las muestras analizadas de sedimento. Se representa gráficamente la distribución de tamaño de partícula del lote con relación al volumen (%) y al volumen acumulado (%) de cada tamaño de partícula. De esta gráfica se concluye que el 90% del volumen acumulado de sedimento medido, presenta tamaños de partícula menores a 41 μm .

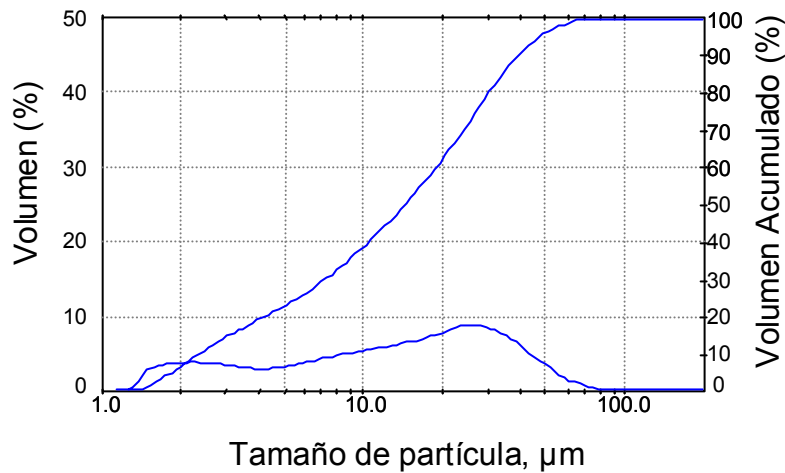


Figura V.4 Distribución de tamaños de partícula en el sedimento candidato a material de referencia

1.4 Medición de Humedad

Se tomaron 5 botellas del lote, de cada una se hicieron 3 mediciones. Las mediciones de humedad en las muestras se hicieron aplicando el procedimiento D 3976-88 ASTM "Standard Practice for Preparation of Sediment Samples for Chemical Analysis", basado en la medición de la diferencia de masa de la muestra húmeda y la muestra seca a peso constante a 105 ± 2 °C.

El valor promedio obtenido fue de 5,9 % con una desviación estándar relativa de 2.3%.

2. EXTRACCIÓN DE Hg(II) CON MPI

2.1 Optimización de la composición de las MPI

2.1.1 Cantidad de TAC

El flujo total (J) de Hg(II) puede describirse usando la primera ley de Fick para encontrar el flujo del ión metálico a través de la capa de difusión de alimentación (J_a) y de la membrana (J_m).

El flujo del metal a través de la capa de difusión en alimentación se define como:

$$J_a = -D_a \frac{\partial [\text{Hg(II)}]}{\partial x} = \frac{D_a}{d_a} ([\text{Hg(II)}]_b - [\text{Hg(II)}]_{ia}) \quad (\text{V.1})$$

donde el subíndice b indica la concentración del metal que está presente en el seno de la fase de alimentación y el subíndice ia se refiere a la concentración de Hg en la interfase de alimentación. D_a es el coeficiente de difusión global efectivo en la fase acuosa y d_a es el espesor de la capa de difusión acuosa.

Tomando en cuenta las consideraciones de Danesi¹⁰⁸, el flujo en la membrana se representa como:

$$J_m = -D_o \frac{\partial [\overline{\text{Hg(II)}}]}{\partial x} = \frac{D_o}{d_o} ([\overline{\text{Hg(II)}}]_{ia} - [\overline{\text{Hg(II)}}]_{ir}) = \frac{D_o}{d_o} [\overline{\text{Hg(II)}}]_{ia} \quad (\text{V.2})$$

El subíndice ir se refiere a la concentración de Hg en la interfase de recuperación, D_o es el coeficiente de difusión aparente en la fase orgánica (membrana) de las especies metálicas correspondientes, y d_o es el espesor de la membrana. Por lo tanto, el flujo difusivo es inversamente proporcional al espesor de la membrana.

Puesto que el espesor de las membranas prácticamente está dado por la cantidad de TAC, al hacerlas más delgadas se incrementa el flujo del Hg(II), mejorando el transporte¹⁰⁹.

Experimentalmente, se ensayaron las siguientes composiciones de TAC: 0.015 g, 0.02 g, 0.025 g y 0.03 g de TAC, dejando sin modificación el contenido de plastificante (0.06 g) y de extractante (0.01 g). Cabe señalar que se prepararon membranas con menor cantidad de TAC (<0.015 g), pero debido a que fueron tan delgadas, no fue posible su manipulación. La permeabilidad y los flujos se calcularon con las ecuaciones IV.1 y IV.2. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura V.5, donde efectivamente podemos observar una mejoría en el transporte, teniendo mayores flujos con

membranas más delgadas. Para los experimentos posteriores, la cantidad de TAC utilizada fue de 0.015 g.

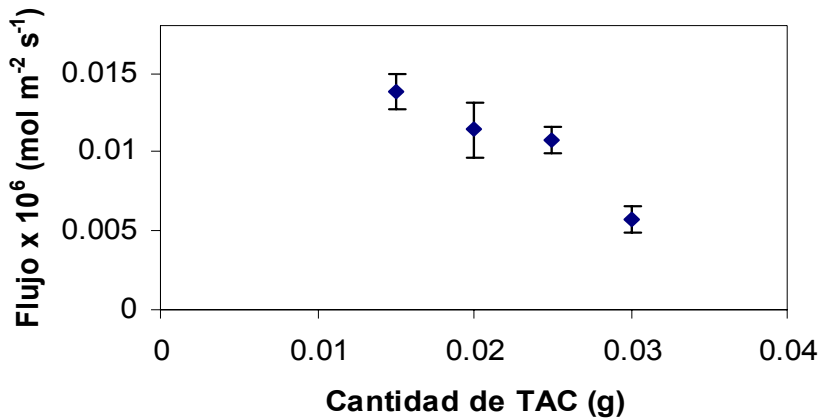


Figura V.5 Efecto de la cantidad de TAC sobre el flujo de Hg(II) a través de la MPI. Membrana: 0.01 g de CYANEX 471X, 0.06 g de NPOE. Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

2.1.2 Cantidad de CYANEX 471X

Se evaluó el efecto que tiene la cantidad de CYANEX 471X (0- 0.015 g) presente en la membrana sobre el transporte de Hg(II) a través de las MPI, manteniendo constantes las cantidades de TAC (0.015 g) y NPOE (0.06 g). En la Figura V.6 se muestran los resultados obtenidos cuando no existe acarreador en la membrana, observando que tanto la extracción como la recuperación de Hg(II) son prácticamente despreciables. Por otro lado, en la Figura V.7 se representa la variación del % de Hg tanto en alimentación como en recuperación en función de la cantidad de CYANEX 471X presente en la membrana, después de 300 minutos de transporte. En esta figura se observa que al incrementar la concentración del acarreador, el % de Hg que se transporta a la solución de recuperación es menor, mientras que en la fase de alimentación no se presenta un efecto significativo. El mayor % de recuperación se obtuvo para una cantidad de CYANEX 471X de 0.0005 g, sin embargo, por cuestiones prácticas en el proceso de pesado, se utilizó 0.0010 g para los siguientes experimentos.

2.1.3 Cantidad de NPOE

Una vez determinada la cantidad de acarreador, se buscó la mejor composición con respecto al plastificante. Para tales experimentos, la cantidad de TAC se mantuvo siempre en 0.015 g, la de Cyanex 471X en 0.0010 g, y la de NPOE se varió en el intervalo de 0 a 0.09 g. En la Figura V.8 se representa la variación de la concentración de mercurio con respecto al tiempo cuando no se tiene plastificante en la membrana, donde podemos observar que prácticamente no existe transporte de Hg. En la Figura V.9 se aprecia que al incrementar la cantidad de plastificante, la permeabilidad mejora

hasta llegar a un máximo cuando se utilizan 0.07 g de NPOE. Posteriormente se aprecia una caída de la cantidad de mercurio que pasa a la fase de recuperación, lo cual podría atribuirse a cambios en la viscosidad de la membrana.

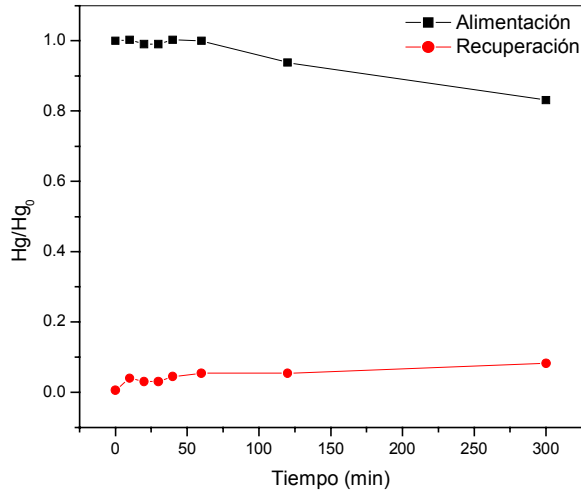


Figura V.6 Transporte de Hg(II) a través de MPI en ausencia de CYANEX 471X. 0.015 g de TAC, 0.06 g de NPOE, Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

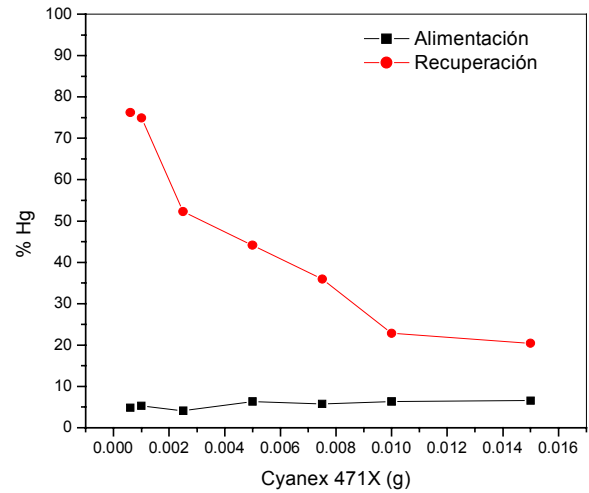


Figura V.7 Efecto de la cantidad de CYANEX 471X en la MPI sobre el transporte de Hg(II). 0.015 g de TAC, 0.06 g de NPOE, Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, tiempo= 300 s.

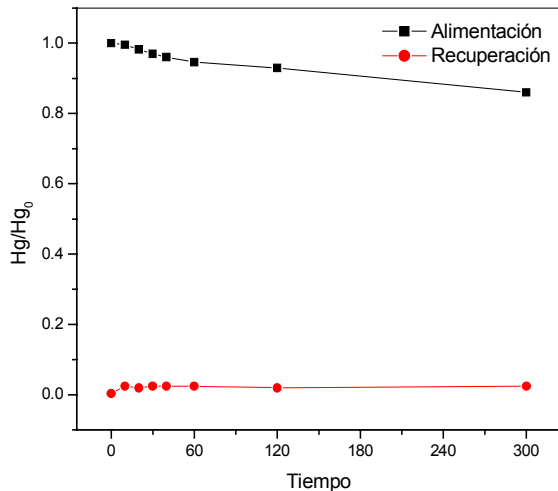


Figura V.8. Transporte de Hg (II) a través de MPI en ausencia de NPOE. 0.001 g de CYANEX 471X, 0.015 g de TAC, Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

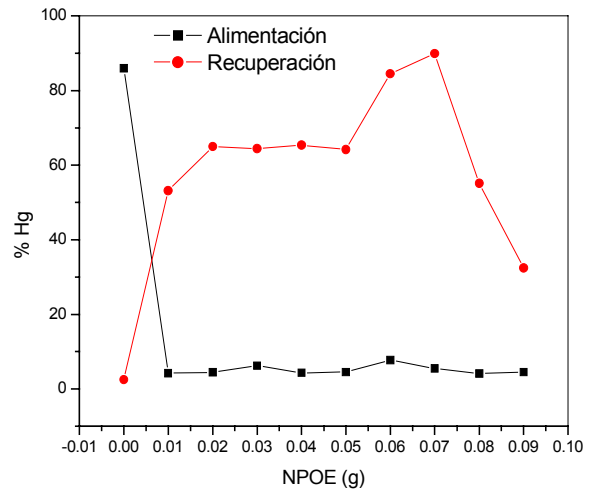


Figura V.9. Efecto de la cantidad de NPOE en MPI sobre el transporte de Hg(II). 0.001 g de CYANEX 471X, 0.015 g de TAC, Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, tiempo= 300 s.

Conjuntando los experimentos anteriores, la composición de la MPI donde se obtuvieron los mejores resultados de extracción y transporte de Hg(II) fue: 0.015 g TAC, 0.07 g de NPOE y 0.0005 g de CYANEX 471X. En la Figura V.10 se presenta el comportamiento del transporte de Hg(II) a través de la MPI optimizada en composición, recuperando aproximadamente un 80% del mercurio extraído por la membrana. Cabe señalar que se observa una acumulación del metal en la membrana de aproximadamente el 5%.

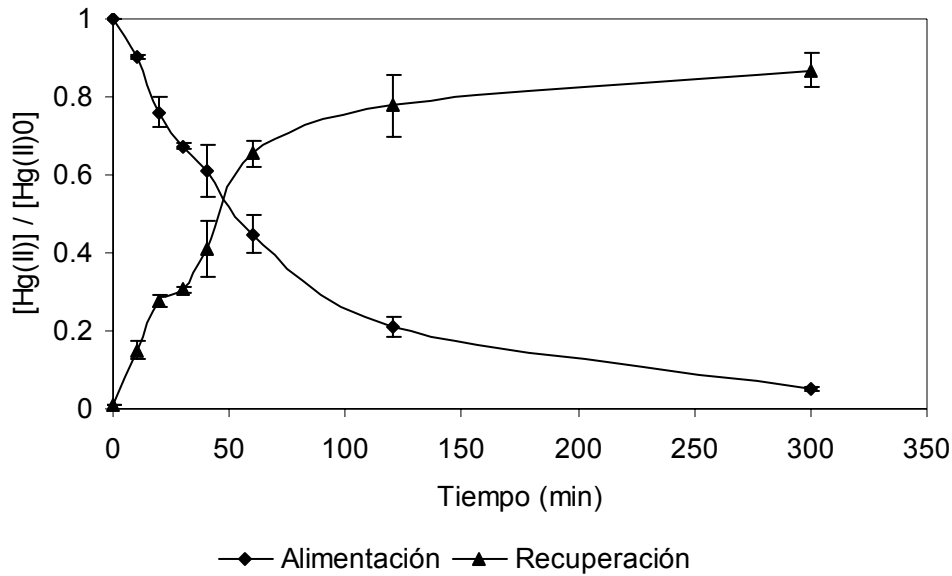


Figura V.10 Transporte de Hg(II) a través de MPI bajo condiciones óptimas de composición de la membrana. 0.015 g de TAC, 0.07 g de NPOE, 0.001 g de CYANEX 471X, Hg= 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

2.2 Selectividad de las MPI

Además de la permeabilidad y la durabilidad, la selectividad es una característica que determina la eficiencia de las membranas. Puesto que el sedimento es una matriz natural compleja en donde se encuentra una gran cantidad de elementos, es necesario evaluar la capacidad de la membrana para transportar selectivamente al mercurio en presencia de otros componentes.

Los elementos seleccionados para evaluar la selectividad de las MPI, forman parte de la matriz del sedimento en diferentes proporciones (mayoritarios y trazas); algunos de ellos pueden ser extraídos por la membrana (interacción con el extractante o plastificante), como Cu, Pb, K, y algunos otros pueden ocasionar interferencias en la medición de Hg por CV-AAS (como As, los metales de transición y nobles).

Al aplicar la ecuación IV.1 y considerando que $[Hg]_{d,i} = 0.047 \text{ mg L}^{-1}$ y $[Hg]_{r,f} = 0.034 \text{ mg L}^{-1}$, para cada metal se obtuvieron los factores de separación mostrados en la Tabla V.3 donde se observa que la membrana es selectiva ante la mayoría de los elementos analizados. El caso del transporte de potasio, se explica por su interacción con el plastificante, NPOE, tal como fue observado por Visser et. al¹¹⁰.

Tabla V.3. Evaluación de la selectividad de las MPI. Factores de Separación

Elemento	$[Mx]_{d,i}$ mg L ⁻¹	Factor de Separación	% Transportado
Cd	0.033	29.1	2.45
Co	0.041	24.2	2.94
Cu	0.26	21.1	3.37
As	0.27	1897.4	0.04
Ba	0.54	232.3	0.31
Pb	1.23	875.3	0.08
Mn	1.91	468.5	0.15
P	2.18	6.6	10.76
Zn	2.8	1664.3	0.04
S	5.53	16.7	4.28
K	12.51	1.6	43.5
Mg	27.11	1932.4	0.04
Ca	37.45	5931.9	0.01

2.3 Estabilidad de las MPI

Se evaluó la estabilidad de las membranas por su duración en ciclos de 5 horas. De los experimentos anteriores, se sabe que no todo el mercurio que es extraído por las membranas es transportado hacia la fase de recuperación, por lo tanto para tratar de limpiar las membranas, se probaron dos formas de enjuagarlas después de cada ciclo:

- Enjuague con agua a ambos lados de la membrana, con agitación durante 1 hora, posteriormente dejar en reposo con agua durante toda la noche.
- Enjuague con disolución de recuperación (NaCl 0.2 mol L^{-1} , pH 12.3) a

ambos lados de la membrana, con agitación durante 1 hora. Enjuagar con agua y dejar en reposo con agua durante toda la noche.

Los resultados obtenidos se muestran en las Figura V.11 a y b, donde se observa que en ambos casos, se tiene un comportamiento similar, permitiendo utilizar la membrana al menos durante 20 horas manteniendo su mismo comportamiento extractivo.

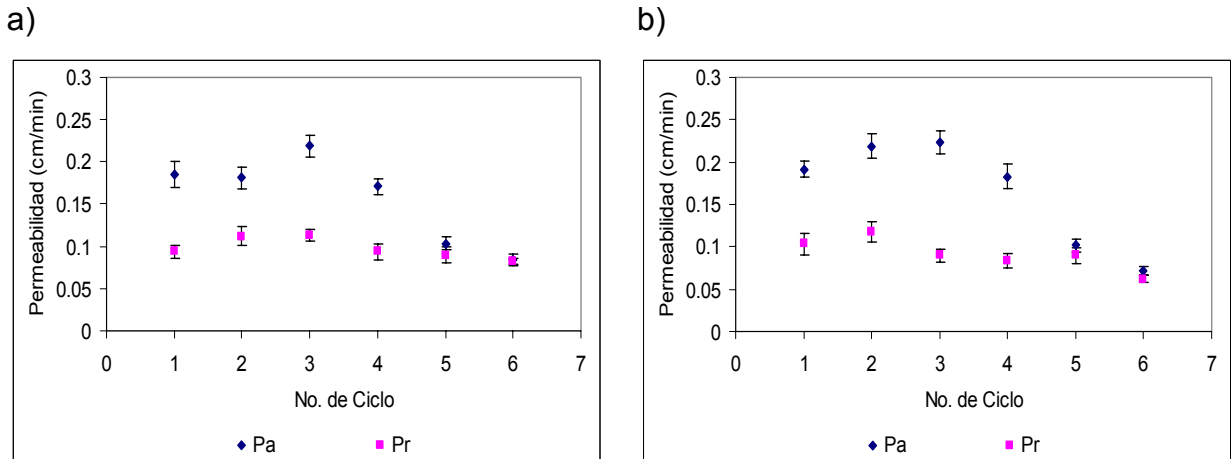


Figura V.11 Estabilidad de las MPI, a) enjuague con agua b) enjuague con NaCl 0.2 mol L⁻¹ a pH 12.3

2.4 Extracción con MPI en celdas de flujo fuera de línea.

Una vez comprobada la factibilidad de extracción de Hg(II) por las MPI, se evaluó su comportamiento en una celda de flujo fuera de línea (Figura III.4). Se probaron diferentes tiempos de extracción, con un flujo de 1 mL min⁻¹ tanto en alimentación como en recuperación. Los resultados se resumen en la Tabla V.4, donde se observa que a pesar de tener muy buenos % de E, la recuperación es muy deficiente. Se cambió la fase de recuperación, introduciendo una disolución de HCl 6 mol L⁻¹, obteniendo los siguientes resultados: con 10 minutos de tiempo de extracción se logró un %E de 92% y un %R de 60%. Se observó que para eliminar el resto del Hg(II) extraído por la membrana, era necesario realizar un lavado con la misma disolución de recuperación durante 20 minutos a 1 mL min⁻¹ de flujo. Esto implica tener un tiempo de análisis de 30 minutos por muestra, lo cual es una limitante para acoplar el sistema en línea, donde se necesitan tiempos más cortos.

Tabla V.4. Extracción de Hg con MPI en celda de flujo fuera de línea.
Alimentación: sedimento digerido con HNO₃ con 50 µg L⁻¹ de Hg. Recuperación:
NaCl 0.2 mol L⁻¹, pH 12.3, Flujo 1 mL min⁻¹.

Tiempo (min)	%E	%R
10	82	5
30	95	7
60	97	10

3 EXTRACCIÓN DE Hg(II) CON MATERIALES SOL-GEL

3.1 Caracterización de los geles dopados con extractantes sulfurados

Los resultados de la caracterización de los geles preparados, se describirán de acuerdo con la técnica instrumental utilizada.

3.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El extractante presente en los geles se extrajo con queroseno, se pesó el gel (1 g de gel-CYANEX 301 y 0.1 g de gel-CYANEX 471X) y se agitó con 15 mL de queroseno por 1 hora. Se dejó reposar para separar las fases y se midió el contenido de azufre en el sobrenadante de queroseno por FRX y se calculó la concentración de CYANEX 301 y 471X en los geles. Como referencia se utilizó el SRM 2723 del NIST cuyo valor certificado de azufre es de $11.0 \pm 1.1 \text{ mg kg}^{-1}$. En el gel con CYANEX 471X se encontró una concentración de $0.077 \pm 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$ la cual concuerda con la concentración teórica adicionada originalmente en la síntesis de $0.075 \text{ mol kg}^{-1}$. Sin embargo, para el caso del CYANEX 301, no fue posible determinar su contenido debido a la baja sensibilidad de la técnica.

3.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Se realizó el análisis de los geles por DRX para evaluar su cristalinidad. Se compararon los difractogramas del gel blanco contra los geles con extractante. En las Figuras V.12 y V.13 se muestran los difractogramas para los geles con CYANEX 471X y CYANEX 301 respectivamente, medidos en el intervalo angular 2θ de $5-60^\circ$. Para todos los geles analizados únicamente se observa el típico halo amplio de los compuestos amorfos en la región $2\theta = 20-30$, derivado de la matriz amorfa de la sílice. En esta región se obtiene información de polímeros semicristalinos con distancias interatómicas de 1 a 50 Å. Al analizar las muestras en ángulos bajos ($2\theta = 0.5-5^\circ$), se presentó un pico fino a $2\theta = 0.6$, lo cual indica la presencia de una estructura cristalina con distancias interatómicas mayores (Figura V.14). La cristalinidad de un polímero se refiere al empacamiento de las cadenas moleculares para producir un arreglo ordenado. Sin embargo, también pueden existir regiones ordenadas de manera aleatoria. A estas zonas se les describe como amorfas. Frecuentemente, los polímeros son parcialmente cristalinos (semicristalinos) con regiones cristalinas dispersas dentro del material amorfo, como es el caso de los materiales sol-gel estudiados.

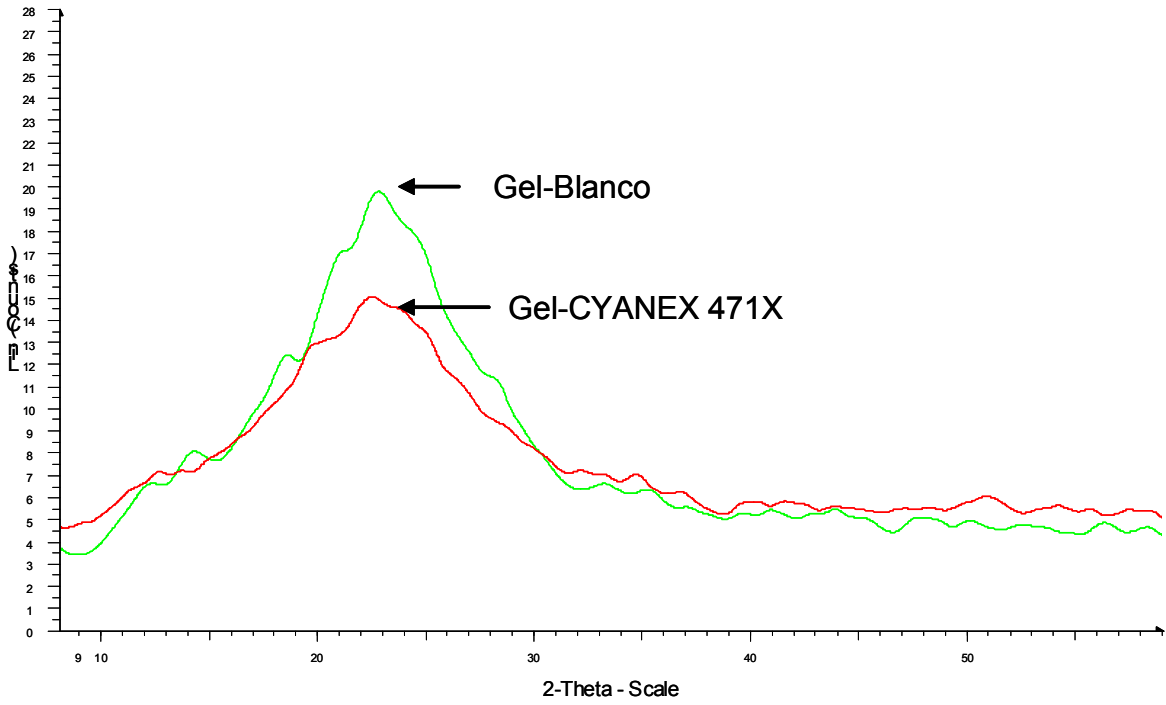


Figura V.12 Difractograma de los geles con CYANEX 471X

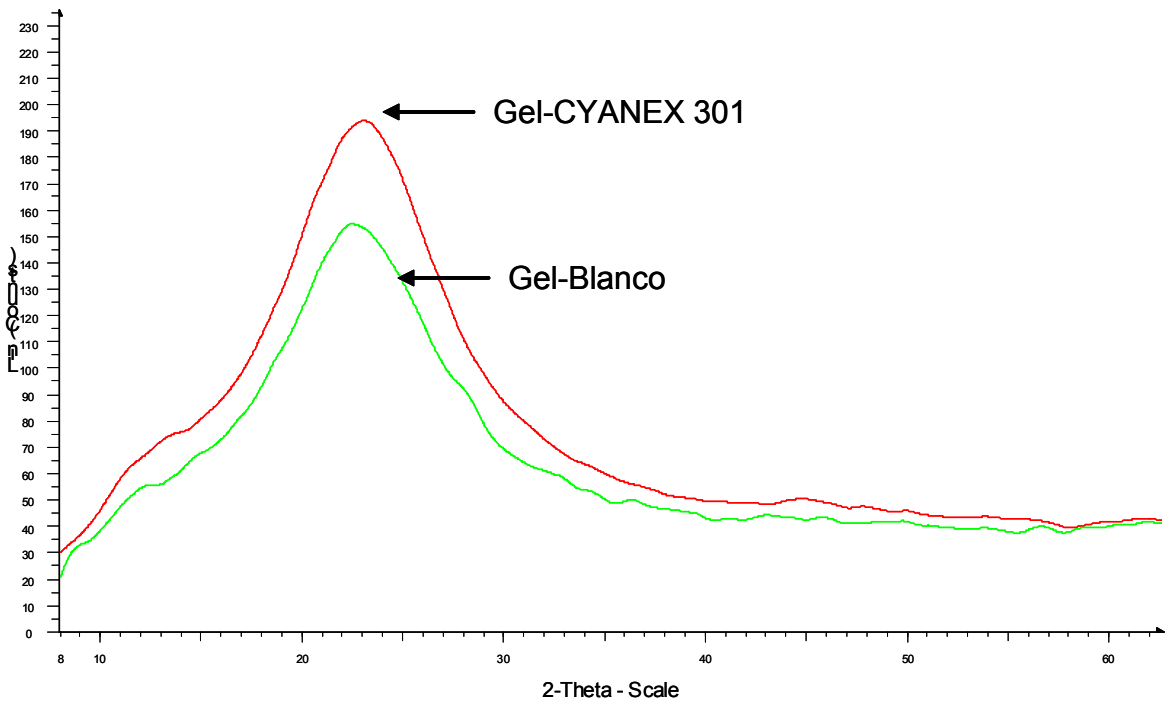
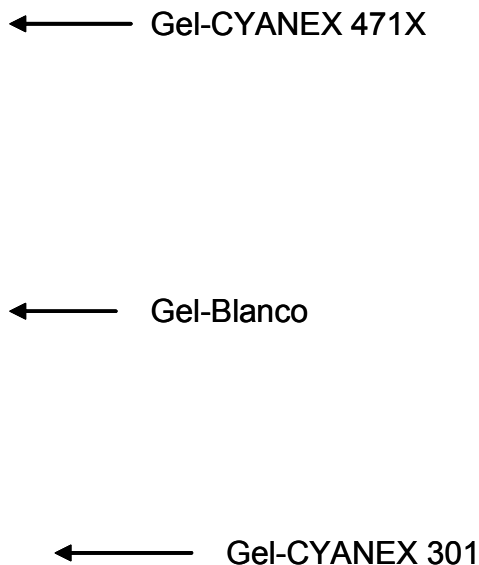


Figura V.13 Difractograma de los geles con CYANEX 301



2-theta escale

Figura V.14 Difractograma de los materiales sol-geles a ángulos bajos ($2\theta=0.5-5$)

3.1.3 Sistema de Análisis Térmicos

Se realizaron los análisis térmicos del gel blanco y de geles con bajo y alto contenido de extractante, bajo una atmósfera de oxígeno y nitrógeno.

Los análisis termogravimétricos (TGA), bajo atmósfera de nitrógeno, del blanco y de los geles con bajo contenido de extractante, CYANEX 301 (0.02% m/m) y CYANEX 471X (1.8% m/m), indican que se tiene una pérdida de masa del 6.0, 18.7 y 6.2 % respectivamente, a una temperatura entre 80-100°C, la cual puede ser atribuida a la vaporización del disolvente. A temperaturas mayores (440, 535 y 420 °C respectivamente) se presentan otras pérdidas de peso (3.9, 4.5 y 2.4 %) como resultado del re-arreglo de la cadena de siloxano, donde se incluye la condensación entre grupos hidroxilo y etoxilo residuales, aunado a procesos de combustión. A temperaturas mayores se observan algunas pérdidas menores de peso, como resultado de la remoción lenta de agua por reacciones de condensación.¹¹¹

Los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) del blanco bajo atmósfera de oxígeno muestran un pico endotérmico a 88.3 °C y uno exotérmico a 285.6 °C (Figura V.15). El DSC del gel con alto contenido de CYANEX 301 (87 % m/m) presenta un pico endotérmico a 63°C atribuido a la eliminación del disolvente, y una descomposición exotérmica a partir de 237 °C debida a la descomposición del extractante CYANEX 301 (Figura V.16). Para el gel con alto contenido de CYANEX 471X (75 % m/m) se observa un pico endotérmico a 70 °C atribuido al agua y una descomposición exotérmica a partir de 270 °C debida a la descomposición del extractante (Figura V.17).

A partir de estos resultados, se determinó que la estabilidad térmica de los geles preparados con los extractantes sulfurados CYANEX 301 y CYANEX 471X, depende básicamente de la temperatura de descomposición de estos compuestos, por lo tanto, se considera que son estables hasta 237°C y 270 °C respectivamente, lo cual está de acuerdo con los datos informados por el fabricante⁷⁰⁻⁷¹.

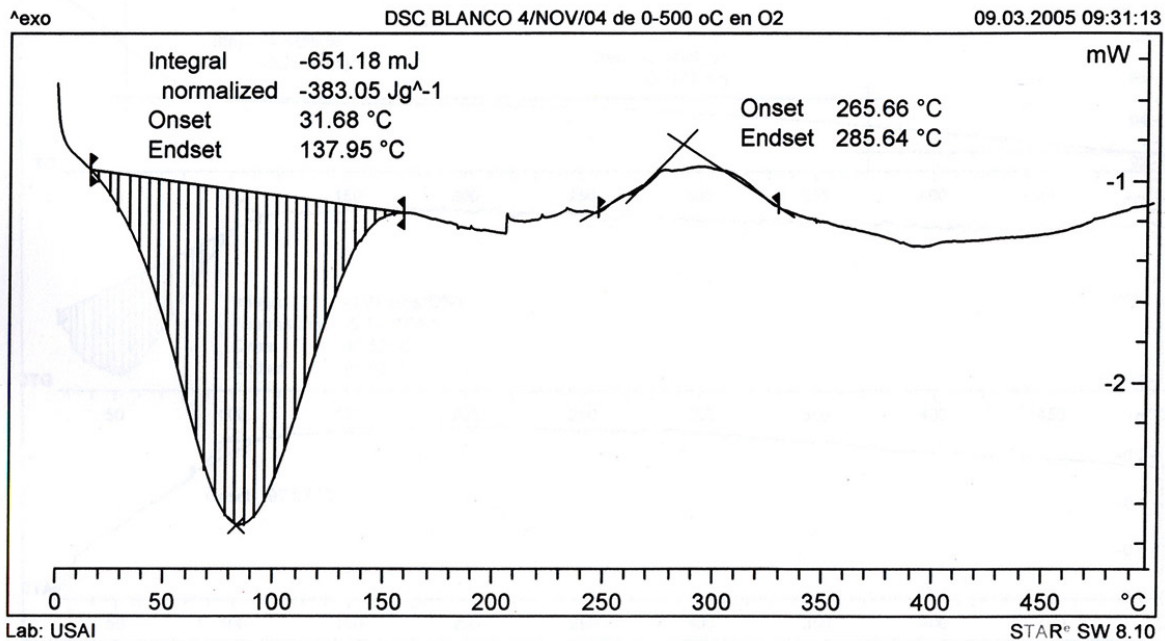


Figura V.15 Resultados de DSC en el gel blanco

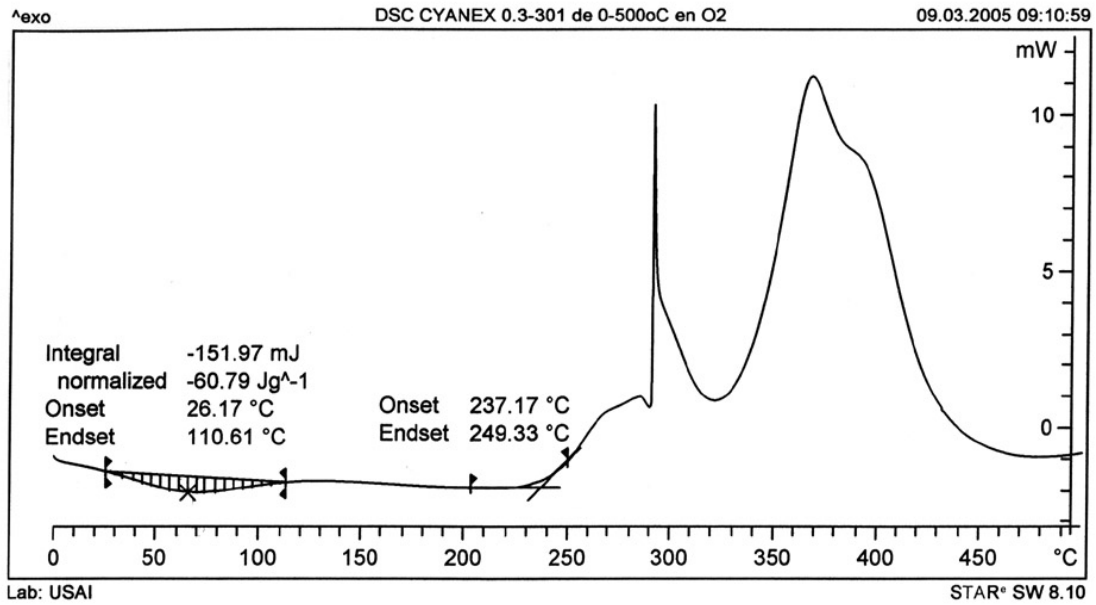


Figura V.16 Resultados de DSC en el gel con CYANEX 301X (87%)

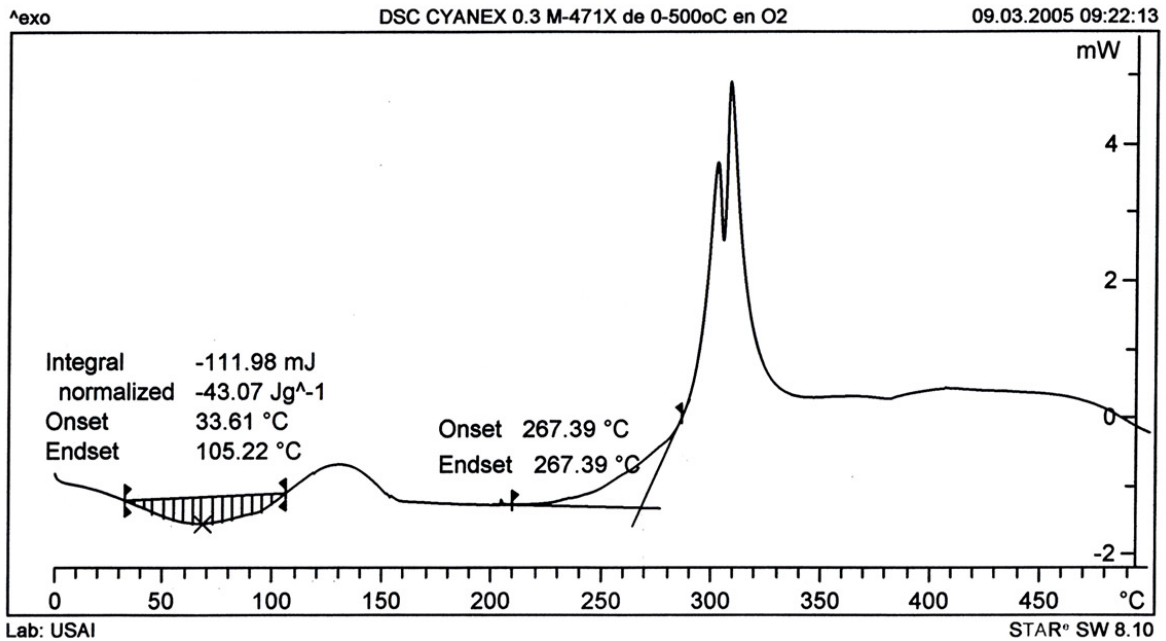


Figura V.17 Resultados de DSC en el gel con CYANEX 471X (75%)

3.1.4 Espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Se obtuvieron los espectros de FTIR de los siguientes geles: blanco, con bajo y alto contenido de CYANEX 301 y CYANEX 471X.

Los espectros de absorción del gel blanco y de los geles con bajo contenido de extractante son prácticamente iguales (Figura V.18), mostrando únicamente las bandas características atribuidas a la matriz de sílice. Se observa una banda amplia en la región de $2800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la banda de “estiramiento” del O-H, la cual se atribuye a la presencia de grupos silanol y de agua residual adsorbida. Los grupos silanol se confirman con la presencia de una banda a 960 cm^{-1} , mientras que, la banda de deformación del agua a 1630 cm^{-1} corrobora su presencia¹². La banda localizada en 1060 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento del grupo Si-O-Si de la cadena de siloxano.

En la Figura V.19, se incluyen los espectros del gel con alto contenido de CYANEX 301 y del CYANEX 301 puro. Además de las bandas ya señaladas, en el espectro del gel con alto contenido de CYANEX 301 (87% m/m), se encontraron las bandas características de este compuesto, a 2953 cm^{-1} , 2929 cm^{-1} , 2869 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 1395 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} que corresponden a los grupos metilo y metileno, a 2400 cm^{-1} la banda de estiramiento del -S-H y a 605 cm^{-1} atribuida al grupo -P=S. También se presenta el espectro de un gel, con alto contenido de CYANEX 301, después de haber sido cargado con mercurio. En este caso, se observó un desplazamiento de la banda del grupo -P=S hacia una frecuencia menor a 587 cm^{-1} (Figura V.20), reafirmando el comportamiento solvatante de este extractante al confirmar la participación del azufre de este grupo en la formación del complejo mercurio-CYANEX 301⁷⁹.

En la Figura V.21 se observan los espectros del extractante CYANEX 471X puro, del gel con alto contenido de extractante y este último después de haber extraído mercurio de una disolución acuosa. Para estos geles, además de las bandas observadas en el blanco, se pueden distinguir otras en las regiones de 2953 a 2869 cm^{-1} y de $1470\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a los grupos metilo y metileno presentes en el extractante.

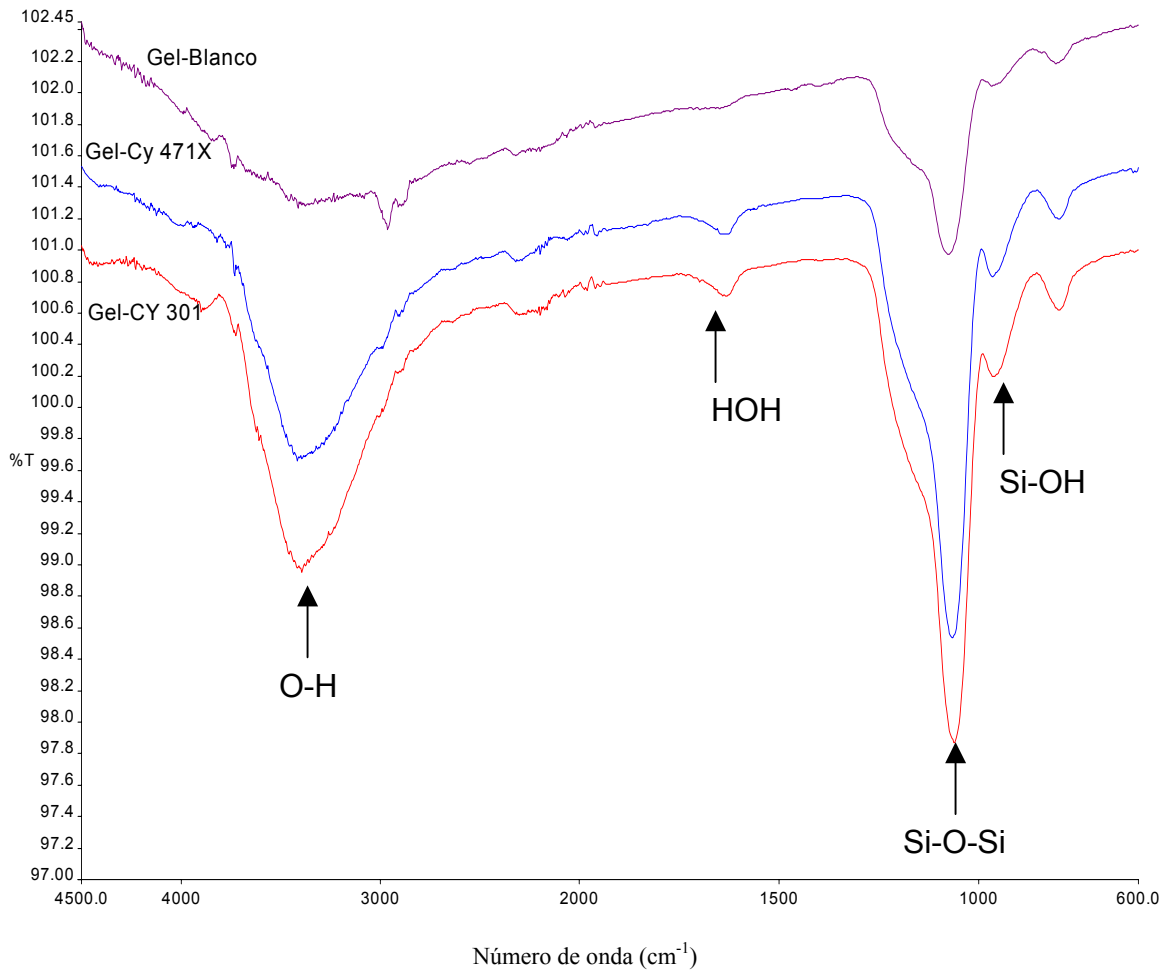


Figura V.18 Espectros FTIR de los geles blanco y con bajo contenido de extractante

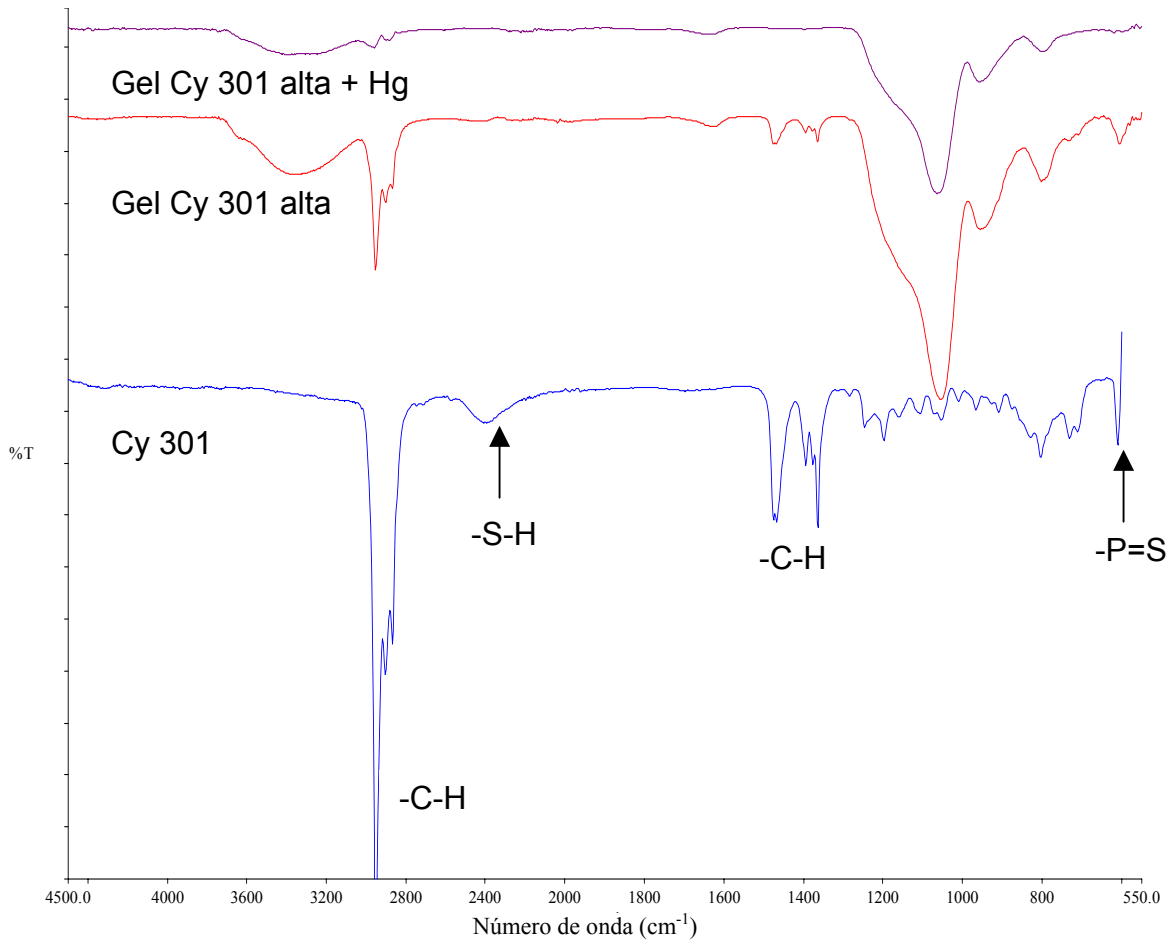


Figura V.19 Espectros FTIR de los geles con alto contenido de CYANEX 301.

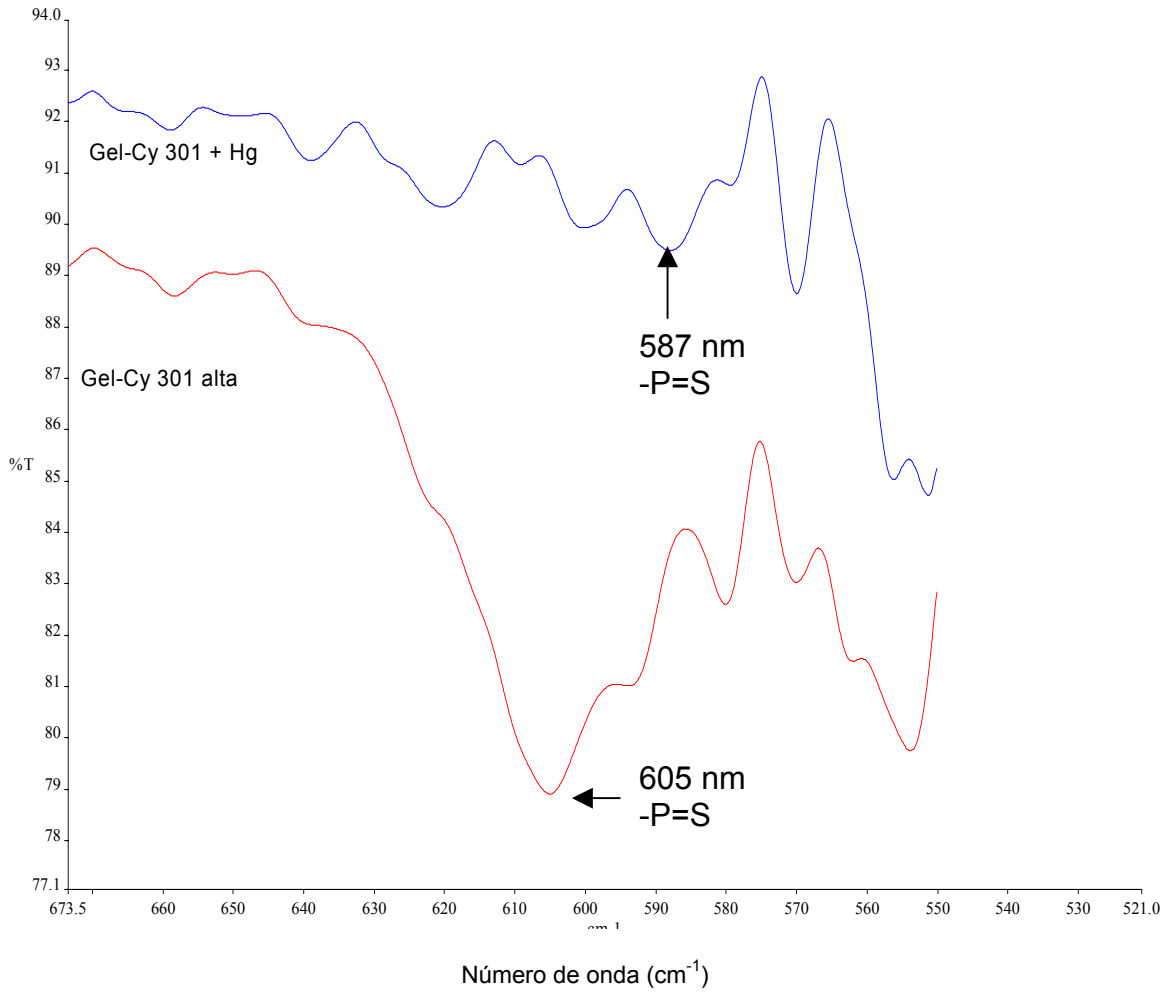


Figura V.20 Desplazamiento de la banda $-P=S$ en gel-CYANEX 301 con Hg

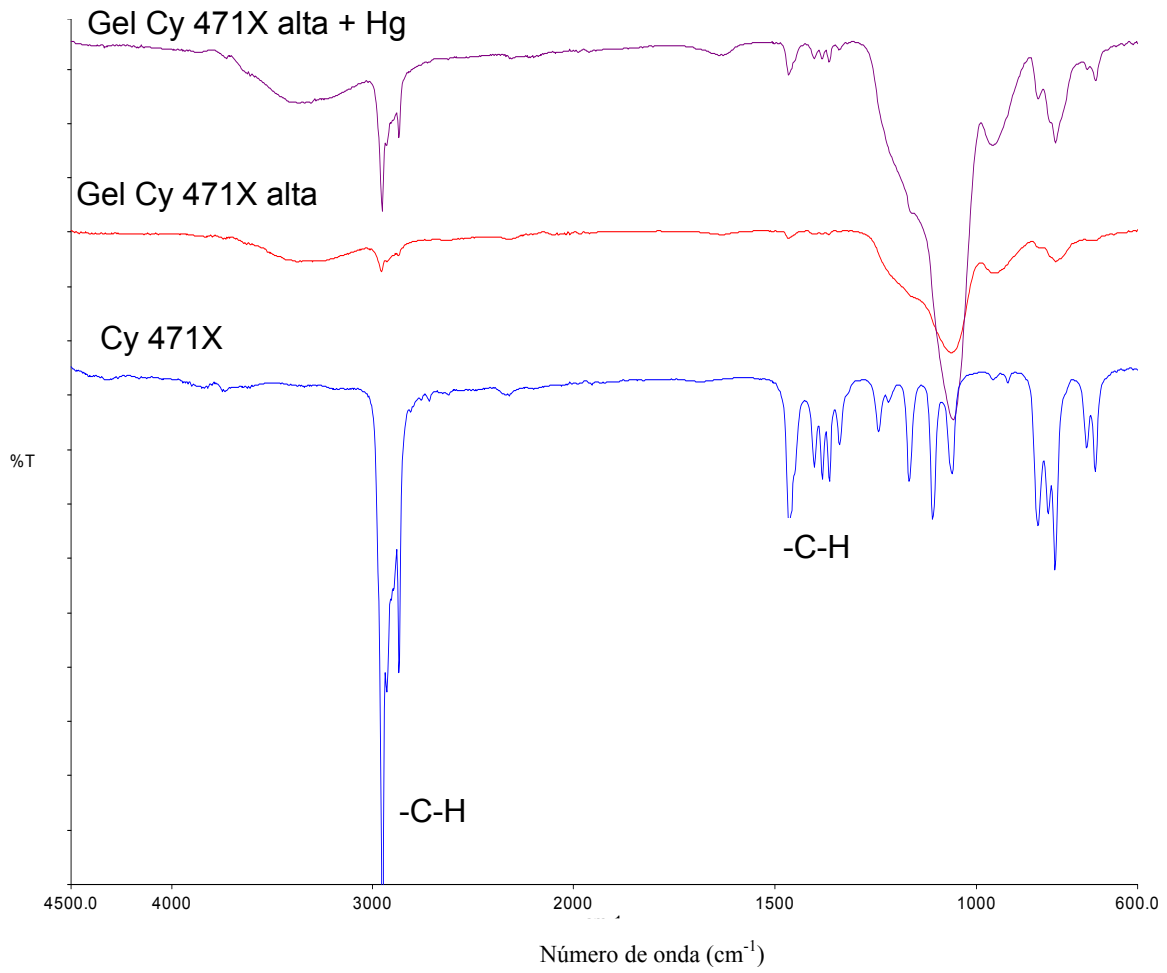


Figura V.21 Espectros FTIR de los geles con alto contenido de CYANEX 471X

3.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las Figuras V.22 a V.24, muestran una secuencia de imágenes a diferentes aumentos, donde podemos observar el tamaño, morfología y la superficie característica de las partículas de los geles. Partimos desde la imagen de los granos (a), una imagen de la superficie global de la partícula (b) y posteriormente se observa con detalle la superficie de las partículas (c y d).

La Figura V.22, muestra la secuencia de imágenes de la muestra denominada blanco. La partícula presenta una forma poligonal irregular (Figura V.22 b). En la superficie se presenta un patrón de escalonamiento con microgrietas y fisuras (Figura V.22 c), asociada con una textura “porosa” (Figura V.22 d). Este mismo patrón se observó en los geles con extractante (Figuras V.23 y V.24).

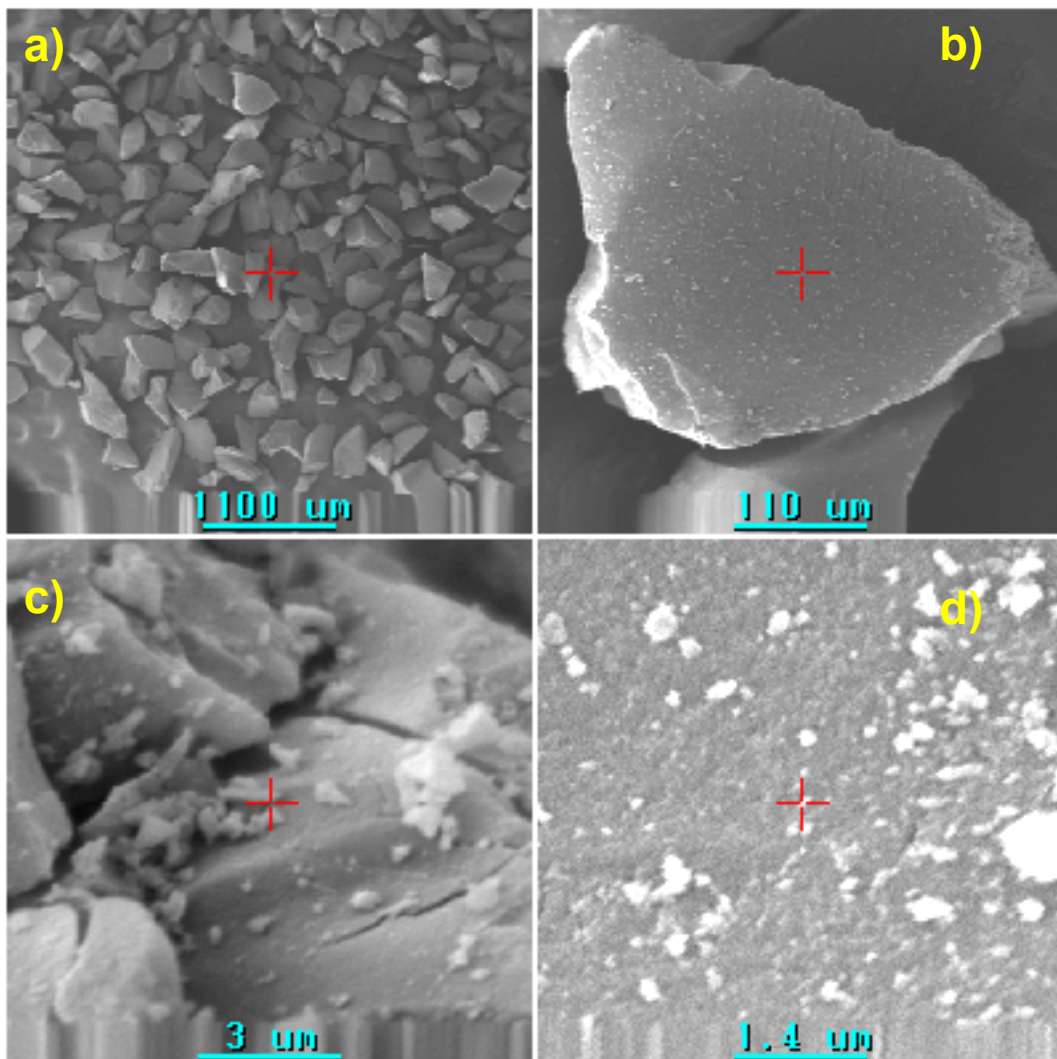


Figura V.22 Imágenes por SEM del gel blanco obtenidas a a) 25X, b) 250X, c) 10000X y d) 25000X.

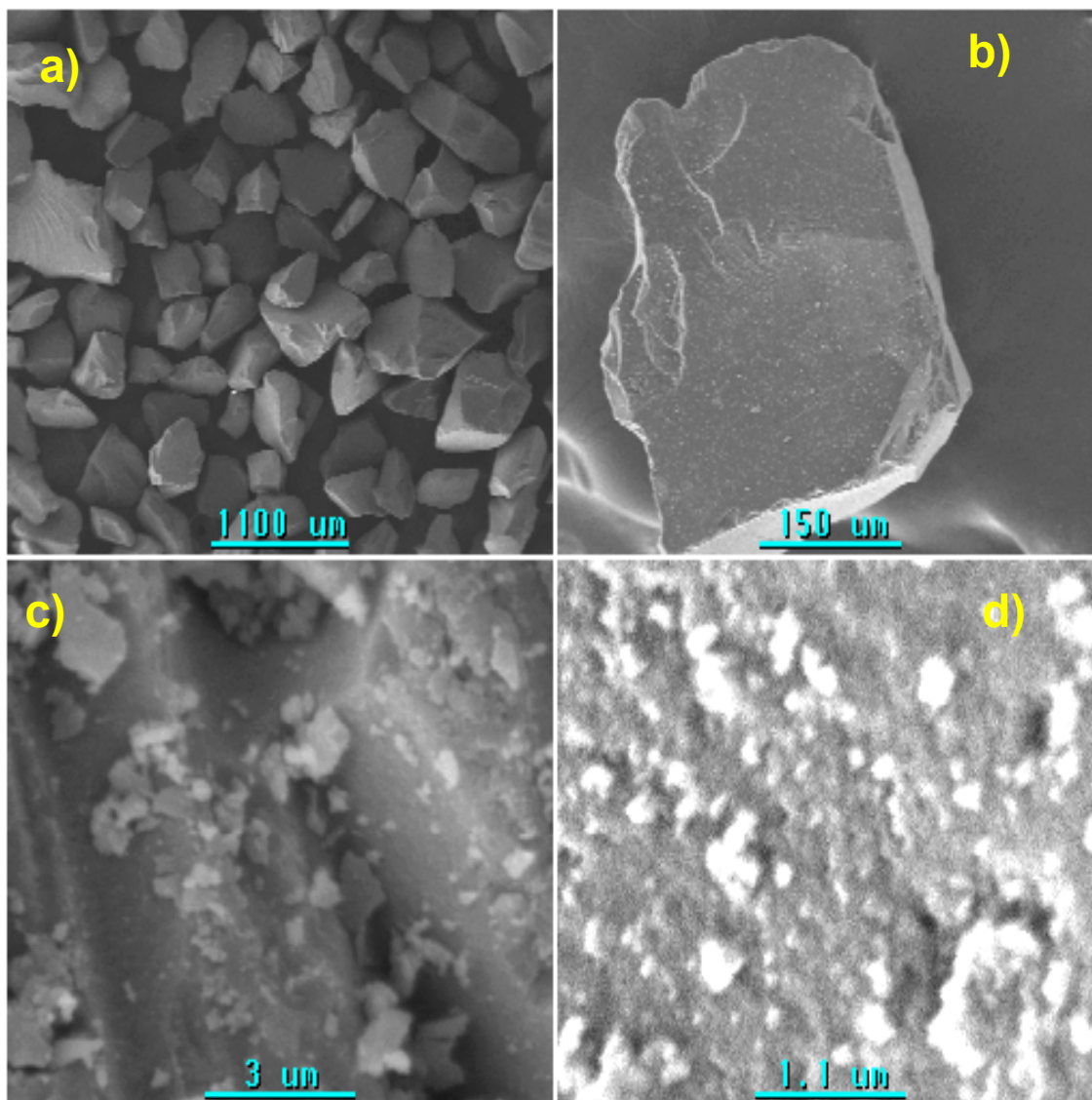


Figura V.23 Imágenes por SEM del gel con CYANEX 301 (0.02% m/m) obtenidas a: a) 25X, b) 250X, c) 10000X y d) 25000X.

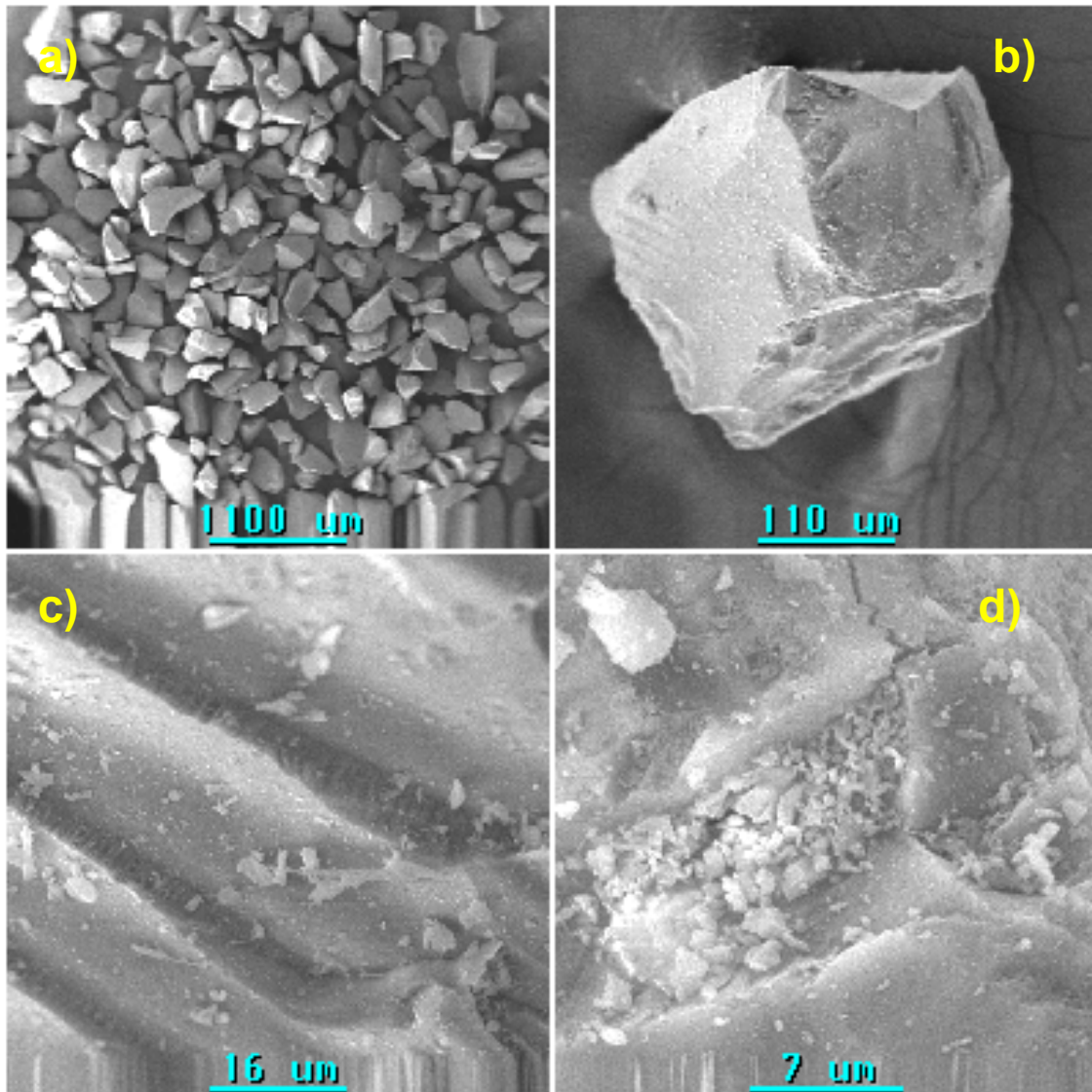


Figura V.24 Imágenes por SEM del gel con CYANEX 471X (1.8% m/m) obtenidas a: a) 25X, b) 250X, c) 3000X y d) 5000X.

3.1.6 Análisis de Porosidad por BET

Los resultados obtenidos por esta técnica, se resumen en la Tabla V.5, donde se presentan el área superficial (BET), el volumen y el tamaño de poro del gel blanco y con los extractantes CYANEX 301 y 471X. También se midió el gel con CYANEX 471X después de ser lavado con cloroformo, para extraer el extractante que quedó atrapado en los poros, y evaluar si hay algún cambio en las características del material. Se observó un incremento en el tamaño y volumen de poro del gel con CYANEX 471X después de haber sido lavado, lo cual podría ser atribuido a la ausencia del extractante.

De acuerdo a los resultados obtenidos para el tamaño de poro de los geles analizados, determinado por medio del diámetro (Figura V.25), estos pueden clasificarse como materiales mesoporosos (tamaño de poro 20-500 Å). Adicionalmente por la forma de las isotermas de adsorción-desorción (Figura V.26), y en función de la clasificación de la IUPAC¹¹³, se pueden incluir dentro del Tipo IV. Este tipo de isoterma es característica de los materiales mesoporosos, donde se observa que la forma de la isoterma de adsorción es diferente a la de desorción en un pequeño intervalo de presión. Esto se conoce como ciclos de histéresis, que se presentan a presiones medias debido a la condensación capilar en los mesoporos.

Tabla V.5. Propiedades de los poros de los geles sorbentes

Muestra	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño de poro (Å)
Gel Blanco	612	0.76	44.4
Gel CYANEX 301	623	0.76	45.7
Gel CYANEX 471X	620	0.76	45.6
Gel CYANEX 471X lavado	499	0.79	55.2

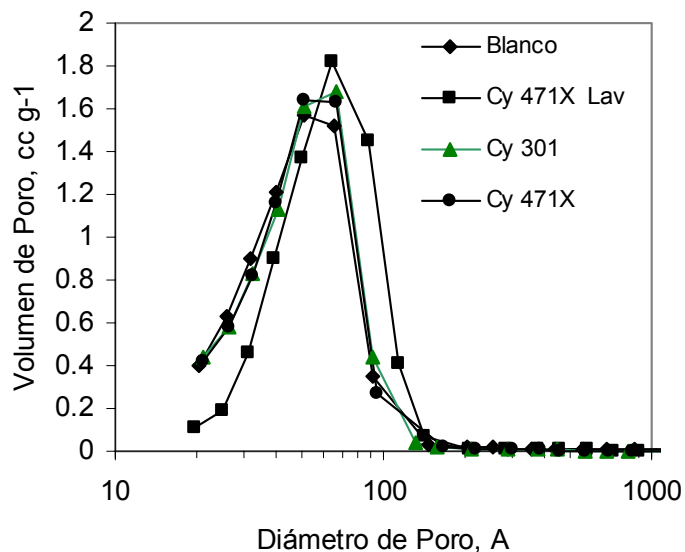


Figura V.25 Distribución del tamaño de poro en los geles.

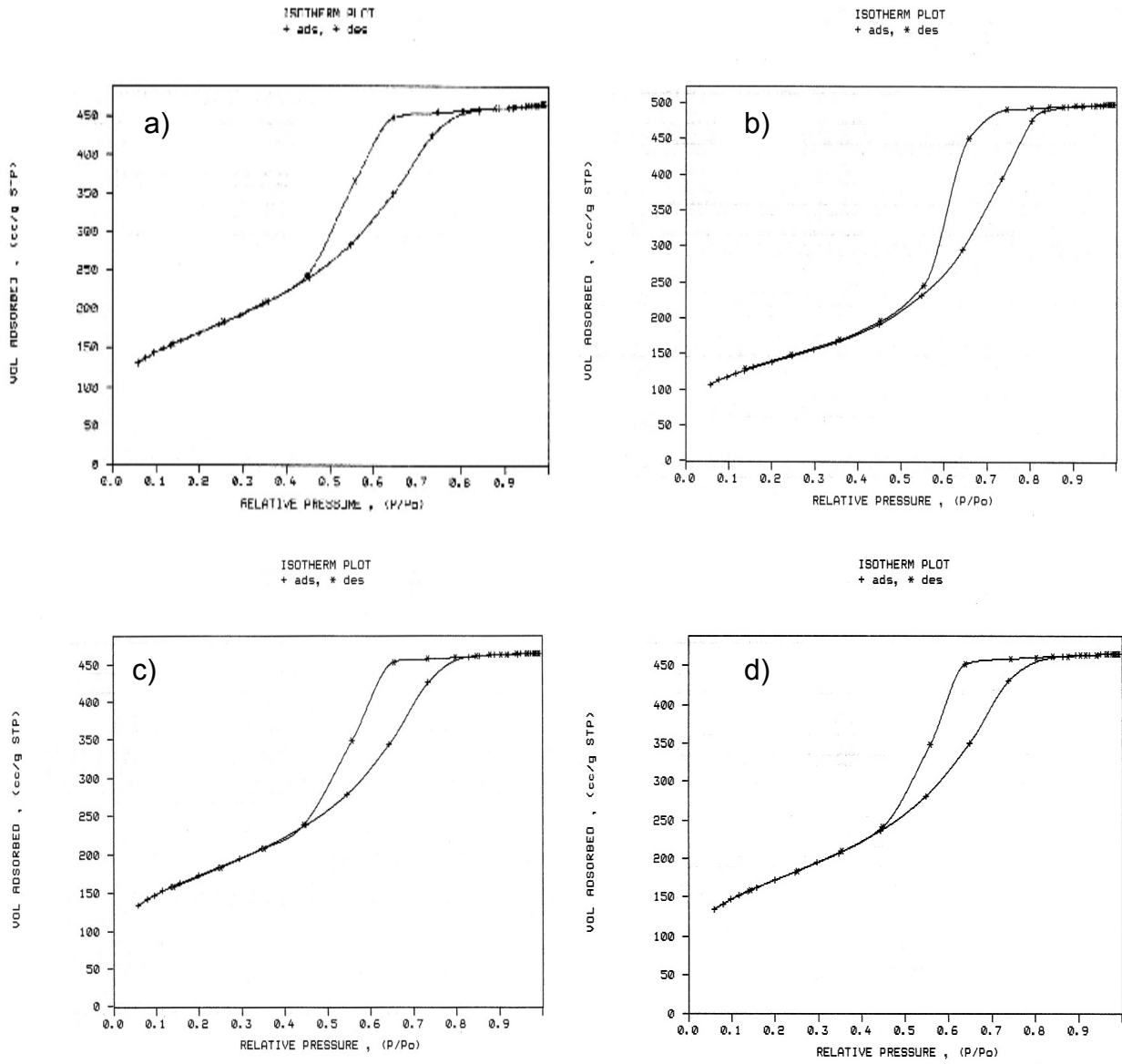


Figura V.26 Isotermas de adsorción-desorción de los geles sorbentes. a) blanco, b) Gel CYANEX 301, c) Gel CYANEX 471X, d) Gel CYANEX 471X lavado

3.1.7 Resonancia Magnética Nuclear

Los espectros de ^{29}Si obtenidos por HPDEC-MAS (High Power Decoupling Magic Angle Spinning) para los geles estudiados, se muestran en la Figura V.27 a y b para el blanco y con extractante, respectivamente. Se presentan distintas características de resonancia de la red de sílice, $Q^n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ $n = 2 - 4$, Las especies Q^2 , Q^3 y Q^4 están posicionadas alrededor de -91, -101 y -110 ppm, respectivamente. Cada espectro fue deconvolucionado, mediante el programa Xedplot de Bruker, para obtener las fracciones y desplazamientos químicos de cada una de las especies. Estos datos se encuentran resumidos en la Tabla V.6, de donde se observa que los principales componentes de los materiales son las especies Q^3 y Q^4 , tanto en el gel blanco como en los geles con los extractantes. Correlacionando estos resultados con el proceso de preparación sol-gel, el precursor TEOS es hidrolizado para formar Si-OH que es susceptible a reacciones de condensación, formando una gran cantidad de enlaces siloxano, Si-O-Si. Lo anterior se refleja en una señal más intensa de la especie Q^4 , del espectro de RMN, indicando que la red de sílice se encuentra condensada apropiadamente. Las especies Q^3 , son el resultado de la presencia de grupos silanol terminales.

Tabla V.6. Desplazamientos químicos (ppm) y fracciones (%) de las especies Q^n

Muestra	Q^2		Q^3		Q^4	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
Gel-Blanco	-91	3.17	-101	30.69	-110	66.15
Gel-CYANEX 301	-92	1.54	-102	34.85	-111	63.62
Gel-CYANEX 471X	-91	0.74	-101	31.55	-111	67.71

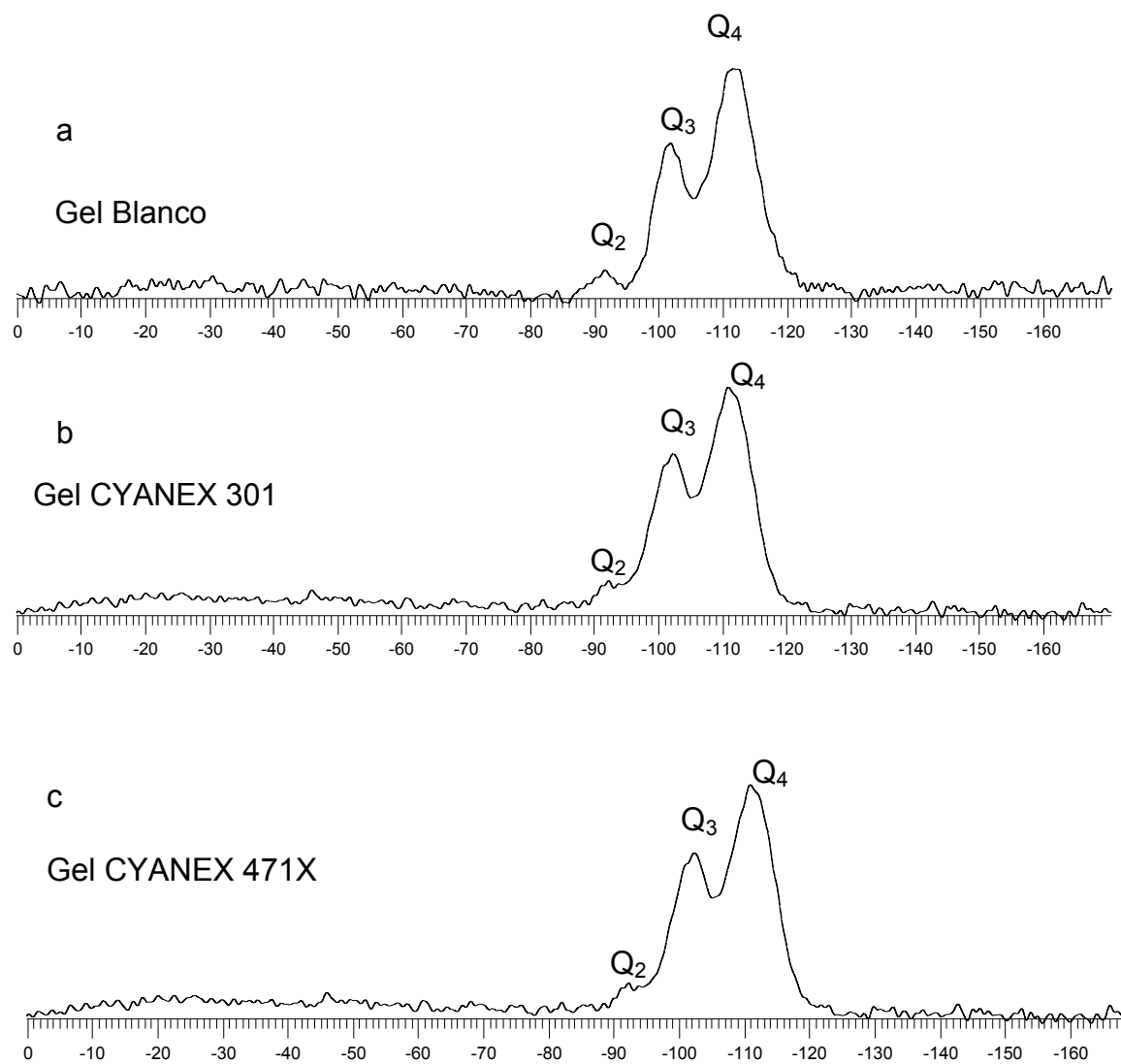


Figura V.27 Espectros de RMN. a. blanco, b. Gel-CYANEX 301, c. Gel CYANEX 471X

3.2 Evaluación del comportamiento extractivo de los geles fuera de línea

3.2.1 Extracción de Hg en columna

3.2.1.1 Efecto de diferentes eluyentes

Para estos experimentos se utilizaron geles cuya concentración de extractante es de $58 \text{ mmol}_{\text{Cyanex 301}} \text{ kg}^{-1}_{\text{gel}}$ y de $75 \text{ mmol}_{\text{Cyanex 471X}} \text{ kg}^{-1}_{\text{gel}}$. Bajo las condiciones descritas, se obtuvo un porcentaje de extracción (%E) de $96.9 \pm 1.2\%$ para el gel con CYANEX 301 y $97.8 \pm 0.9\%$ para el gel con Cyanex 471X. Para la elución del mercurio extraído, se pueden utilizar compuestos con los que forma complejos estables o ácidos fuertes que sean capaces de romper el enlace formado por el complejo Hg-CYANEX. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla V.7, donde se observa que el HCl es el eluyente con el que se obtienen los mejores porcentajes de recuperación (%R) para ambos extractantes. Sin embargo, es necesario introducir al sistema HCl concentrado para poder eluir solamente el 58.8% del mercurio extraído por los geles con CYANEX 301.

Tabla V.7. % de Recuperación con diferentes disoluciones

Eluyente	% Recuperación	
	Cyanex 301	Cyanex 471X
$\text{NH}_4\text{Cl } 0.01 \text{ mol L}^{-1}$	8.2	8.2
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ } 0.01 \text{ mol L}^{-1}$	6.3	28.1
$\text{KI } 0.02 \text{ mol L}^{-1}$	31.2	52.5
$\text{HCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$	10.9	88.9
$\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$	36.5	74.8
$\text{HCl } 12 \text{ mol L}^{-1}$	58.8	72.4

3.2.1.2 Efecto de la concentración de extractante en los geles

Con la finalidad de mejorar los porcentajes de recuperación obtenidos en la sección anterior, se modificó la concentración de extractante en los geles. Los geles con CYANEX 301 se estudiaron en el intervalo de $0.2\text{-}58 \text{ mmol kg}^{-1}$, mientras que el CYANEX 471X de $0.3\text{-}75 \text{ mmol kg}^{-1}$. Para estas pruebas se utilizó $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$ como eluyente.

Al incrementar la concentración del extractante en el gel, se espera que el equilibrio de la reacción de formación del complejo Hg-CYANEX se desplace hacia la derecha, favoreciendo la formación de dicho complejo. Esto coincide con los resultados mostrados en la Tabla V.8, donde para ambos extractantes, se observa que los %E aumentan al incrementarse la concentración de extractante presente en el gel. En cuanto a los %R, para el CYANEX 301 se obtiene un 100% de R a partir de $0.58 \text{ mmol kg}^{-1}$ de extractante, sacrificando un 10% de extracción. Para los geles con CYANEX 471X se observa que el mejor compromiso extracción-reextracción se obtiene con una concentración de $75.76 \text{ mmol kg}^{-1}$ de CYANEX

471X. Estas concentraciones de extractante serán utilizadas para la optimización del proceso de preconcentración de mercurio en línea.

Tabla V.8. Influencia de la concentración de extractante sobre los % E y %R

CYANEX 301			CYANEX 471X		
mmol/kg	%E	%R	mmol/kg	%E	%R
0.23	71.1	102.7	0.30	9.2	95.0
0.58	90.5	100.9	0.75	9.9	97.8
5.84	97.6	67.5	7.57	90.9	62.8
58.58	96.9	36.5	75.76	97.8	74.8

3.2.2 Extracción de Hg en “batch”

Se realizaron los siguientes experimentos para conocer el comportamiento de extracción de los geles dopados con CYANEX 301 y CYANEX 471X en relación con el mercurio, en un medio de ácido nítrico. Los valores del coeficiente de distribución (D) fueron calculados utilizando la siguiente ecuación:

$$D = \frac{[\overline{Hg}]}{[Hg]_{f,ac}} \quad (V.3)$$

donde $[\overline{Hg}]$ es la concentración total de mercurio al equilibrio en el gel obtenida mediante la ecuación V.4, que involucra la diferencia entre la concentración de mercurio total inicial y final en fase acuosa, considerando el volumen (mL) de disolución acuosa de Hg(II) y el peso de gel (g) utilizado.

$$[\overline{Hg}] = [Hg]_{i,ac} - [Hg]_{f,ac} \quad (V.4)$$

3.2.2.1 Cinética de la reacción de extracción

Los resultados del estudio de la cinética de extracción de los geles con CYANEX 301 y CYANEX 471X en medio de HNO₃ se muestran en la Figura V.28, donde se observa el efecto del tiempo de agitación sobre el coeficiente de distribución. Se pusieron en contacto 5 mg de gel con 10 mL de una disolución de Hg(II) de 20 y 50 µg L⁻¹ para los geles con CYANEX 301 y CYANEX 471X. Los puntos graficados son el promedio de 3 mediciones independientes y las barras de error indican su desviación estándar.

Como se aprecia en la Figura V.28a y V.28b, a partir de 20 minutos de tiempo de agitación se alcanza el equilibrio con los geles con ambos extractantes. Para garantizar esta condición, para estudios posteriores el tiempo de agitación aplicado fue de 30 minutos.

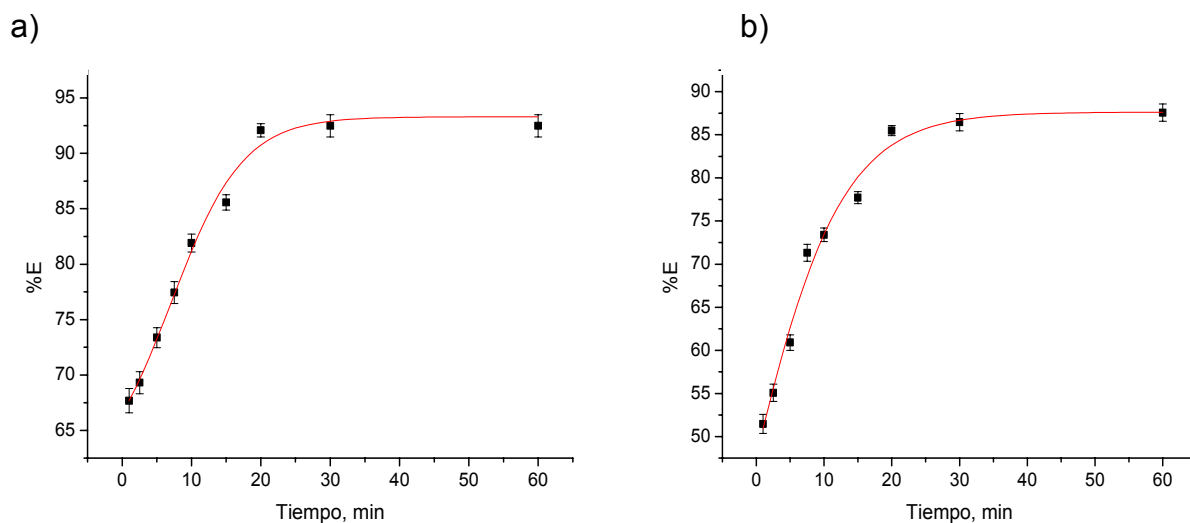


Figura V.28 Efecto del tiempo de agitación sobre el coeficiente de distribución. a) Gel con Cyanex 301 (0.57 mmol kg⁻¹) b) Gel con Cyanex 471X (75 mmol kg⁻¹).

3.2.2.2 Homogeneidad de los geles

Se evaluó la homogeneidad de los geles poniendo en contacto diferentes cantidades de los geles con CYANEX 301 y 471X con 10 mL de una disolución acuosa de 20 y 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) en HNO₃ 5 % (v/v), respectivamente. Se graficaron los valores del log D en función de la cantidad de gel (Figura V.29 a y b), observando que se obtiene una línea paralela al eje x en el intervalo estudiado (0.005 - 0.020 g de gel), por lo que se puede considerar que el extractante está homogéneamente distribuido en el material.

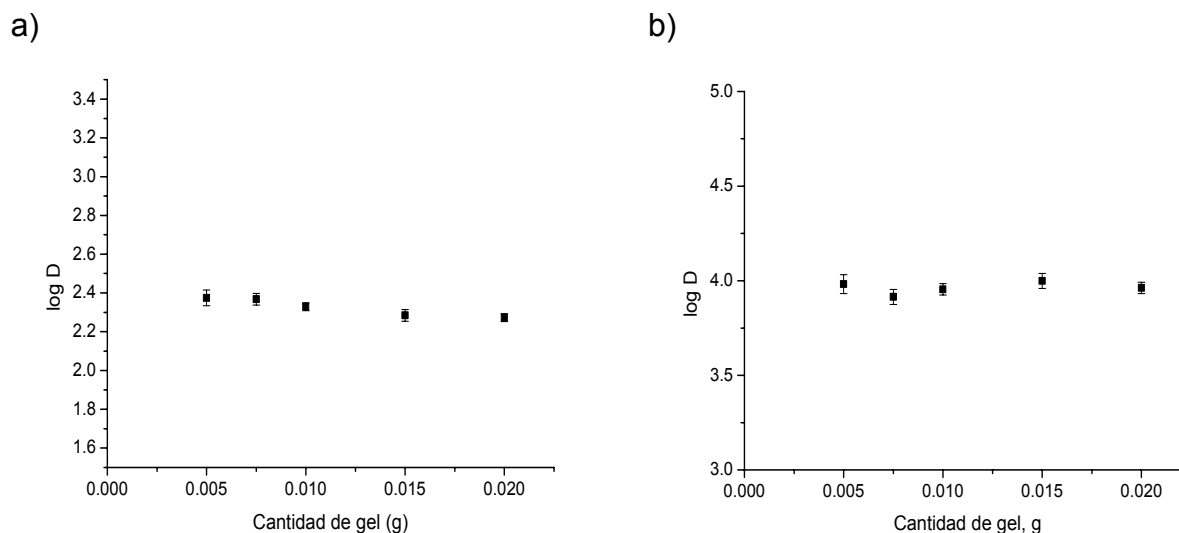


Figura V.29 Variación del log D con respecto a la cantidad de gel. Geles con a) CYANEX 301, b) CYANEX 471X

3.2.2.3 Efecto de la concentración de extractante

Se estudió el efecto de la concentración de extractante, CYANEX 301 ($0.12 - 0.57 \text{ mmol kg}^{-1}$) y CYANEX 471X ($0.3 - 75 \text{ mmol kg}^{-1}$), en la extracción de Hg(II) en HNO_3 5% (v/v). Los resultados se muestran en la Figura V.30 a y b), donde se manifiesta que para ambos extractantes, el coeficiente de distribución se incrementa al aumentar la concentración de CYANEX presente en los geles. A partir de la pendiente de las gráficas logarítmicas de los dos extractantes, cuyo valor es muy cercano a uno, se deduce que solamente una molécula del extractante está involucrada en la formación del complejo con Hg(II).

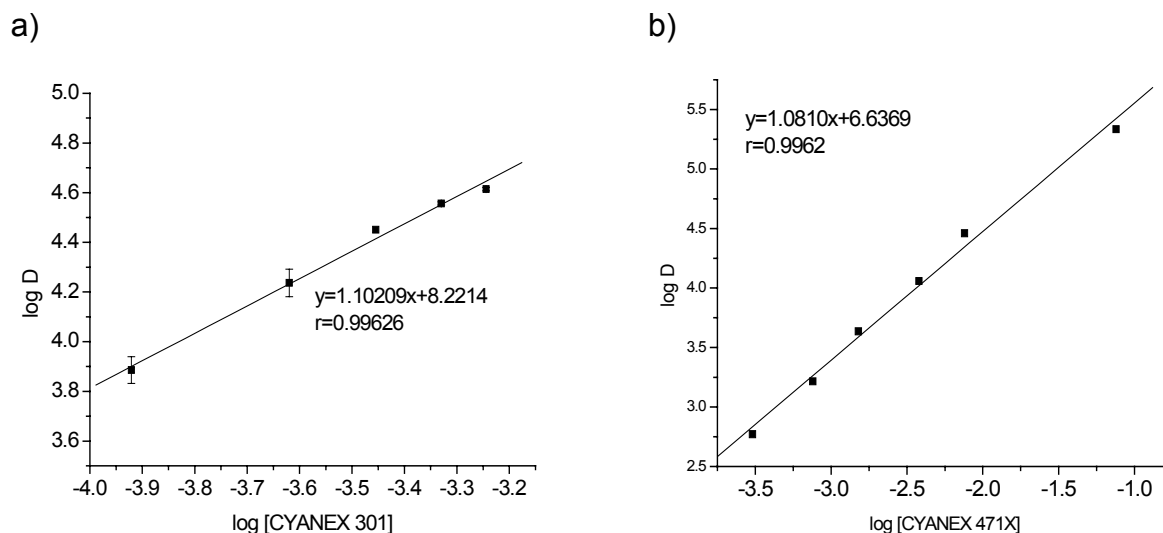


Figura V.30 Variación del log D con respecto al log[extractante]. Geles con a) CYANEX 301, b) CYANEX 471X

Las especies predominantes en solución en fase acuosa, bajo las condiciones de trabajo son iónicas (Hg^{2+} y HgNO_3^+) como se muestra en el diagrama de distribución de especies de la Figura V.31. Los bajos valores de las constantes de los complejos del anión nitrato con mercurio en medio acuoso ($\log \beta_1 = 0.11$ y $\log \beta_2 = 0$) provocan que la especie neutra $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, se forme solamente en medios más concentrados en nitratos (mayor a 2 mol L^{-1}). Puesto que los extractantes que se están utilizando tienen un comportamiento solvatante, la especie extraída necesariamente debe ser neutra. Por lo tanto, se propone la especie $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{R}$, donde R representa al extractante CYANEX 301 o 471X. Esto está de acuerdo con lo reportado previamente para la extracción líquido-líquido¹¹⁴ y en fase sólida¹¹⁵ de $\text{Hg}(\text{II})$ con CYANEX 471X en ácido nítrico. Para el CYANEX 301, no se tiene información bibliográfica de su comportamiento extractivo en relación con el mercurio en ácido nítrico.

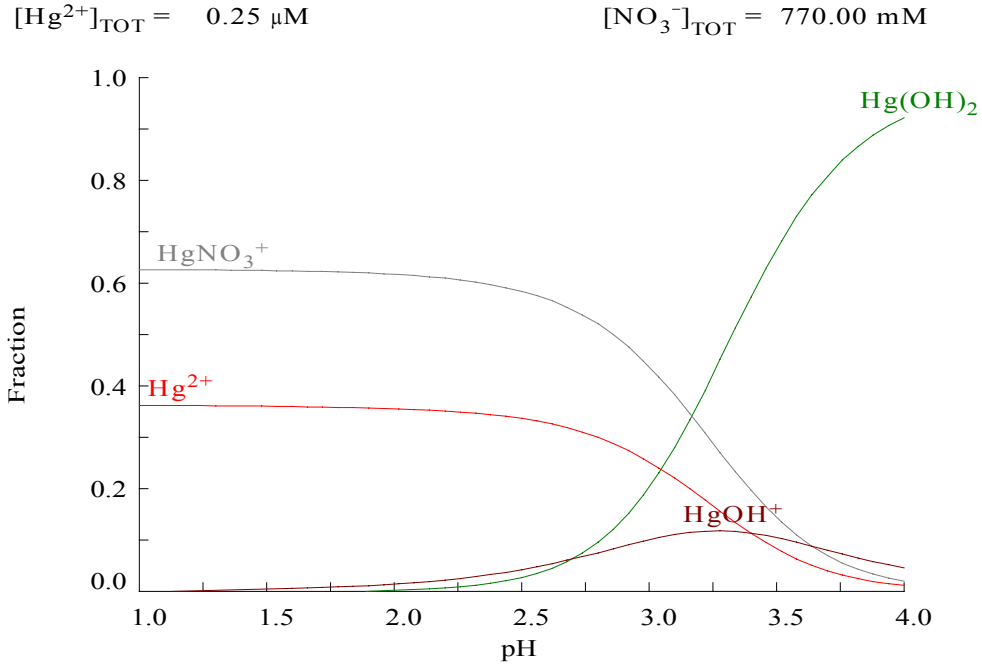


Figura V.31 Diagrama de distribución de especies. $[\text{Hg(II)}] = 0.25 \mu\text{mol L}^{-1}$, $[\text{HNO}_3] = 0.7 \text{ mol L}^{-1}$

Considerando esta evidencia, la extracción de Hg(II) con los geles dopados con los extractantes sulfurados estudiados, se puede describir mediante la siguiente reacción:



donde R representa al extractante (CYANEX 301 o 471X) y la barra indica que la especie se encuentra en el gel. La constante de equilibrio (K) para la reacción anterior se representa por:

$$K = \frac{[\overline{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{R}}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{NO}_3^-]^2[\bar{\bar{R}}]} \quad (\text{V. 6})$$

Considerando que $\overline{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{R}}$ es la única especie extraída por cualquiera de los compuestos CYANEX presentes en el gel, el coeficiente de distribución (representado por la ecuación V.3) se puede escribir como:

$$D = \frac{[\overline{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{R}}]}{[\text{Hg(II)}]_{f,ac}} \quad (\text{V.7})$$

Donde $Hg(II)$ es la concentración total de mercurio en fase acuosa y puede escribirse como:

$$Hg(II) = [Hg^{2+}] \left\{ 1 + \beta_1 [NO_3^-] + \beta_2 [NO_3^-]^2 \right\} \quad (V.8)$$

O simplificando la ecuación anterior, como:

$$Hg(II) = [Hg^{2+}] \alpha \quad (V.9)$$

Donde α es el coeficiente de reacción colateral de la formación de los complejos de Hg con NO_3^- , cuyas constantes de formación son $\log \beta_1 = 0.11$, $\log \beta_2 = 0$.

Relacionando la ecuación V.9 con la V.6 y V.7, se obtiene:

$$D = \frac{[Hg(NO_3)_2 \cdot R]}{[Hg^{2+}] \alpha} = \frac{K [NO_3^-]^2 [\bar{R}]}{\alpha} \quad (V.10)$$

La cual, en forma logarítmica, da lugar a:

$$\log D = \log [\bar{R}] + \log K + 2 \log [NO_3^-] - \log \alpha \quad (V.11)$$

A partir de esta ecuación y de los valores de la ordenada al origen obtenidos al graficar $\log D$ vs $\log [\bar{R}]$, se obtienen los datos mostrados en la Tabla V.9 para las constantes de extracción de mercurio con CYANEX 301 y 471X presentes en los geles. De acuerdo con el principio de ácidos y bases duros y blandos⁶⁹, ambos extractantes son bases blandas, sin embargo, la presencia de dos grupos con átomos de azufre en el CYANEX 301 lo hace más blando que el 471X, con solamente un azufre en su estructura y por lo tanto su habilidad para la extracción de Hg (ácido blando) es mayor. Esta diferencia se aprecia claramente en los valores de K, observando que la constante de extracción del complejo Hg-CYANEX 301 es mayor que para el complejo Hg-CYANEX 471X.

Tabla V.9. Valores de las constantes de equilibrio para la extracción de Hg(II) con CYANEX 301 y 471X en los geles.

Extractante en el gel	log K	K (L mol ⁻¹)
CYANEX 301	8.70 ± 0.02	5.0 x 10 ⁸
CYANEX 471 X	7.17 ± 0.01	1.5 x 10 ⁷

Se sabe que la estructura de los poros de los materiales sorbentes, así como su entorno químico, puede modificar el comportamiento complejante del extractante

frente al metal. Al respecto, se han publicado trabajos donde incluso la estequiometría de la reacción de extracción es diferente a la observada en disoluciones homogéneas¹¹⁶. En la Tabla V.10, se incluyen los valores obtenidos para las constantes de extracción de mercurio con CYANEX 471X y 301, publicados por otros autores. Para la extracción de Hg(II) con el gel-CYANEX 471X, la estequiometría de la reacción, determinada por el método gráfico, coincide con lo reportado en otros sistemas. En cuanto al CYANEX 301, no se encontró evidencia bibliográfica que permitiera comparar el comportamiento del sistema desarrollado. A partir de esta información, es posible decir que los extractantes, contenidos dentro de los poros de la red polimérica de silicio en los geles, tienen un comportamiento extractivo similar al observado en disoluciones homogéneas como el caso de la extracción líquido-líquido. Por otra parte, cabe mencionar que el material blanco extrae menos del 5% de Hg(II) bajo las mismas condiciones experimentales.

Tabla V.10 Valores publicados para constantes de extracción de Hg con CYANEX 471X y 301.

log K	Medio	Relación Metal:Extractante	Sistema de Extracción	Referencia
CYANEX 471X				
5.59	HCl	1:2	L-L ^a	80
5.60	HCl	1:2	MLS ^b	89
3.09	HCl	1:2	MPI	90
5.57	HNO ₃	1:1	L-S ^c	115
-	HNO ₃	1:1	L-L	114
CYANEX 301				
9.06	HCl	1:2	L-L	79

^a Líquido-Líquido

^b Membrana Líquida Soportada

^c Líquido-Sólido, sílice gel impregnada con el extractante.

3.2.2.4 Efecto de la concentración de mercurio en fase acuosa

Se evaluó el efecto de la concentración de Hg(II) en fase acuosa sobre la capacidad de carga de los geles con CYANEX 301 (2.5-50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II)) y CYANEX 471X (100-600 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II)) en la extracción de Hg(II) en HNO₃ 5% (v/v). La concentración de extractante en los geles utilizados fue de 0.57 mmol Cyanex 301 $\text{kg}^{-1}_{\text{gel}}$ y de 0.75 mmol Cyanex 471X $\text{kg}^{-1}_{\text{gel}}$. Se graficó la concentración de Hg(II) en el gel contra la concentración de Hg(II) en fase acuosa, obteniendo las isothermas representadas en la Figura V.31, para ambos extractantes. En los dos casos, al inicio se observa que la concentración de Hg(II) extraída por el gel se incrementa de manera lineal al incrementar la concentración de Hg(II) en fase acuosa (hasta 20 y 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para CYANEX 301 y 471X, respectivamente). Lo

que indica que el reparto de las especies metálicas es igual en este intervalo de concentración. A medida que los sitios funcionales en el gel se van saturando, la concentración de mercurio en el gel tiende a ser constante. A partir de la Figura V.32a se concluye que la capacidad de carga máxima del gel con CYANEX 301 es de $60 \mu\text{g}$ de Hg g^{-1} de gel ($0.299 \text{ mmol de Hg kg}^{-1}_{\text{gel}}$), lo que equivale a una relación

$$\frac{n_{\text{Hg}}}{n_{\text{Cy301}}} = 0.5, \text{ donde } n \text{ representa el número de moles.}$$

Por otro lado, para el CYANEX 471X (Figura V.32b) la capacidad de carga máxima es de $27 \mu\text{g}$ de Hg g^{-1} de gel ($0.135 \text{ mmol de Hg kg}^{-1}_{\text{gel}}$) con una relación

$$\frac{n_{\text{Hg}}}{n_{\text{Cy471X}}} = 0.2. \text{ Los resultados encontrados son un indicativo de que no todas las}$$

moléculas de extractante atrapadas en la red polimérica de los geles están disponibles para reaccionar con el mercurio.

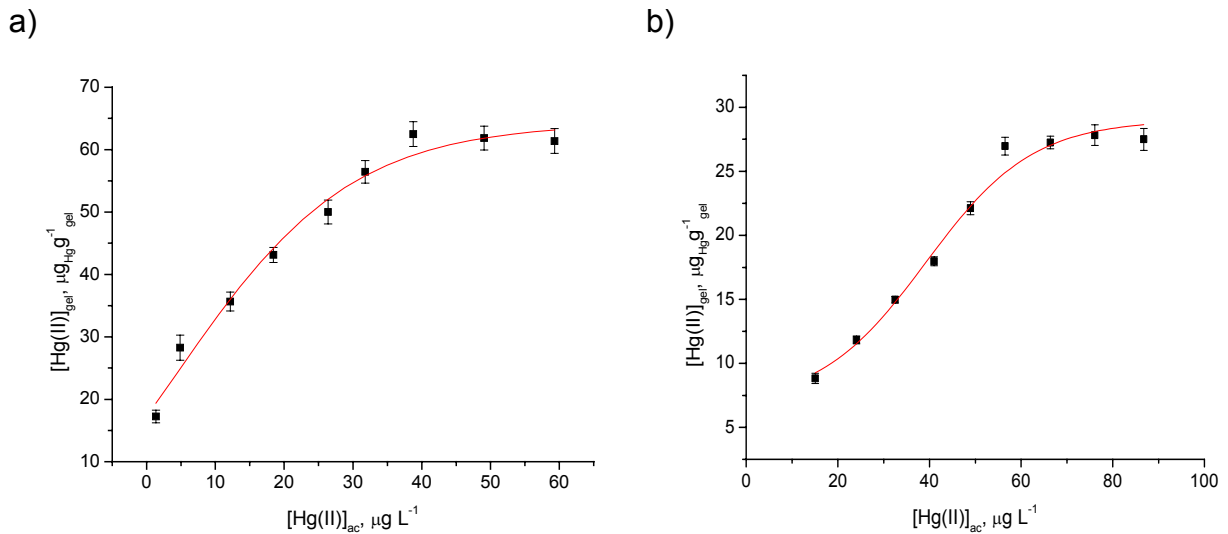


Figura V.32 Efecto de la concentración de mercurio en fase acuosa sobre la capacidad de carga de los geles con CYANEX 301 (a) y 471X (b).

3.3 Optimización del proceso de preconcentración de mercurio en línea

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del estudio de las diferentes variables que afectan el funcionamiento de sistema de preconcentración y medición de mercurio en línea, utilizando los geles con CYANEX 301 y 471X como materiales sorbentes. Estos datos proporcionan una idea de la robustez de los métodos desarrollados, indicando cual de las variables debe ser controlada más estrictamente, o en que intervalo se puede manejar sin afectar significativamente el resultado. El parámetro de sensibilidad seleccionado como control del proceso fue la altura de pico de la señal de absorbancia del mercurio. La optimización de los parámetros se realizó con una disolución de $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ Hg(II) en 5% (v/v) HNO_3 . Los puntos graficados en las figuras representan el promedio de 3 mediciones y su desviación estándar.

3.3.1 Flujo de argón

El argón es el gas que se utiliza como acarreador del vapor de mercurio producido durante la reacción de reducción, por tal razón tiene una gran influencia en la sensibilidad de la medición. El flujo de argón se estudió en el intervalo de 50 a 250 mL min^{-1} . La elución del Hg(II) extraído se realizó con HCl 6M. En la Figura V.33 se observa que para ambos extractantes se obtiene la más alta absorbancia en el intervalo de 50-100 mL min^{-1} . Sin embargo a 50 mL min^{-1} se obtiene un pico amplio e incompleto, por lo que se seleccionó un flujo de 100 mL min^{-1} para los experimentos posteriores.

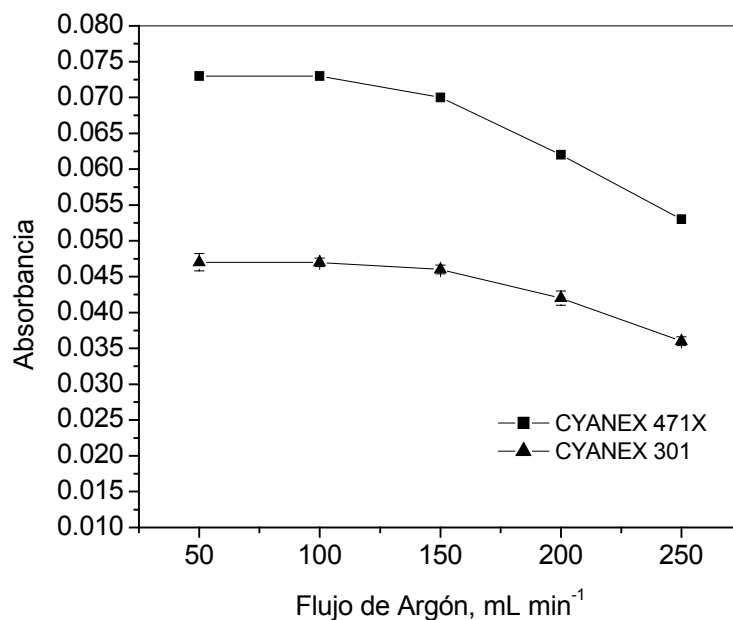


Figura V.33 Efecto del flujo de argón sobre la señal de absorbancia para una disolución de $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) en HNO_3 5% v/v.

3.3.2 Concentración del eluyente

De acuerdo con los experimentos de extracción realizados en columna fuera de línea, descritos en la sección 3.2.1.1, de los compuestos estudiados como eluyentes, el HCl demostró ser el más adecuado para la recuperación del mercurio de la columna de preconcentración. El intervalo de concentración de HCl estudiado fue de 0.4 a 9 mol L⁻¹. Los resultados se encuentran plasmados en la Figura V.34 para los geles con los dos extractantes estudiados. En esta gráfica se observa que se obtiene una meseta de absorbancia en el intervalo de 2 -7 mol L⁻¹ de HCl. A los valores de las mediciones realizadas en este intervalo, se les aplicó un análisis de varianza de un factor, obteniendo una $F_{\text{calculada}} < F_{\text{crítica}}$ para un $P=0.05$, por lo que se puede decir que no hay diferencia significativa entre los valores obtenidos. Los resultados indican que debe existir un compromiso en la concentración de HCl seleccionada, con la finalidad de optimizar el sistema de preconcentración. Esto se debe a que el HCl tiene dos funciones: actúa como reactivo re-extractante (eluyente), formando complejos clorados con el mercurio, y como reactivo ácido necesario para la reducción del mercurio en el proceso de medición. Como agente eluyente, se requieren concentraciones relativamente altas para incrementar los valores de recuperación⁷⁹. Sin embargo, se ha reportado que en las mediciones de Hg por CV-AAS en muestras con exceso de cloruros que han sido sometidas a un proceso previo de oxidación, puede generarse cloro, el cual interfiere en la medición del metal¹¹⁷. Como consecuencia, se seleccionó HCl 2 mol L⁻¹ como eluyente para el resto de las pruebas. Cabe señalar que al utilizar esta concentración de HCl, no se observaron efectos de memoria, al hacer mediciones del blanco (HNO₃ 5% v/v) inmediatamente después de medir las disoluciones de Hg.

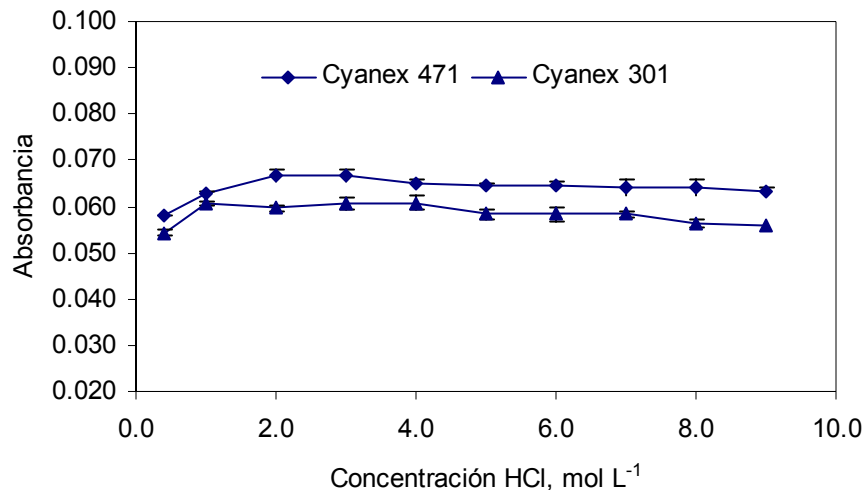


Figura V.34 Efecto de la concentración de HCl sobre la señal de absorbancia para una disolución de 0.8 µg L⁻¹ de Hg(II) en HNO₃ 5% v/v

3.3.3 Flujo del eluyente y reductor

Se evaluó la influencia de la velocidad de flujo de las disoluciones utilizadas como eluyente ($\text{HCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$) y reductor (NaBH_4 0.2% w/v en $\text{NaOH } 0.05\% \text{ w/v}$) sobre la señal de absorbancia de la disolución de $\text{Hg(II)} \text{ } 0.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Estos dos componentes son introducidos en el proceso de preconcentración y medición de mercurio con ayuda de una misma bomba peristáltica. La modificación del flujo se hizo mediante la variación de la velocidad de la bomba. Las diferencias de flujo entre estos dos componentes se deben a que, para introducir las disoluciones al sistema, se utilizaron mangueras con diámetros distintos. (1.52 y 1.14 mm de diámetro interno). La absorbancia obtenida para la disolución de Hg, fue graficada en función de la velocidad de la bomba peristáltica (Figura V.35). Se observa que la absorbancia se incrementa al aumentar la velocidad de la bomba (aumento del flujo de ambos componentes). Al disminuir la velocidad de la bomba, la ubicación del máximo de la altura del pico en la medición, se desplaza hacia tiempos de respuesta mayores. De tal forma que para 40 rpm de velocidad de la bomba peristáltica (flujo de 3.2 mL min^{-1} de HCl y 2 mL min^{-1} de NaBH_4), ya no fue posible obtener un pico completo. Como consecuencia, para los siguientes experimentos, se utilizaron 8.4 mL min^{-1} para HCl y 4.6 mL min^{-1} para NaBH_4 , a estos flujos se obtuvo la mejor señal en cuanto a forma y altura del pico. Estos valores se logran al mantener la velocidad de la bomba peristáltica en 100 rpm.

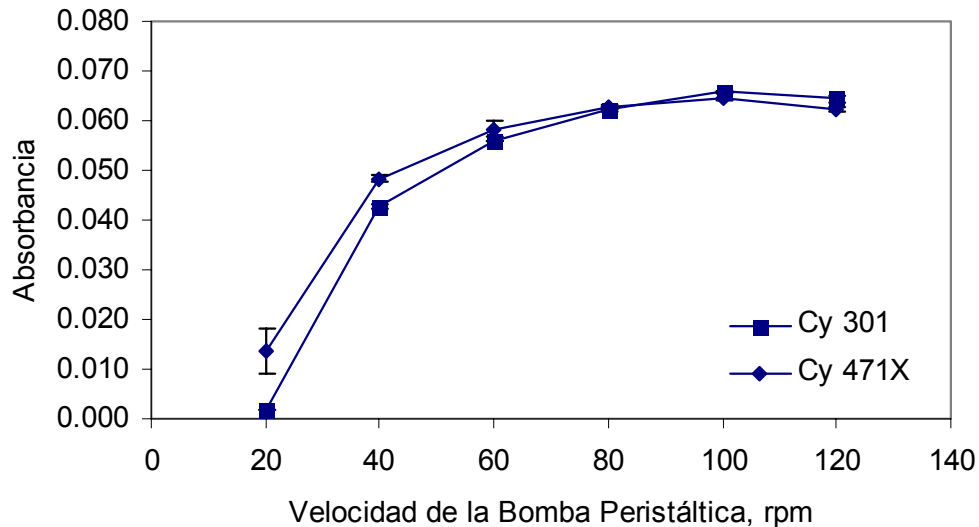


Figura V.35 Efecto de la velocidad de la bomba peristáltica (flujo de HCl y NaBH_4) sobre la señal de absorbancia para una disolución de $0.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) en HNO_3 5% v/v

3.3.4 Tiempo de preconcentración

Se estudió la influencia del tiempo de preconcentración (posición de carga de la válvula de 5 puertos) sobre la señal de absorbancia de la disolución de mercurio.

Se evaluó su efecto en el intervalo de 30–180 s, observando que la señal de absorbancia se incrementa linealmente con el tiempo, como se muestra en la Figura V.36.

En la Tabla V.11 se incluye la frecuencia de medición, así como el volumen de muestra utilizado en función del tiempo de preconcentración. Para la selección del tiempo más apropiado, se consideró la sensibilidad requerida y la frecuencia de medición. De esta forma, se escogieron 90 s de tiempo de preconcentración, para permitir realizar 30 mediciones por hora, consumiendo 9.6 mL de muestra por medición. Cabe señalar que para muestras con más bajos contenidos de mercurio, es posible incrementar el tiempo de preconcentración, para obtener mayor sensibilidad.

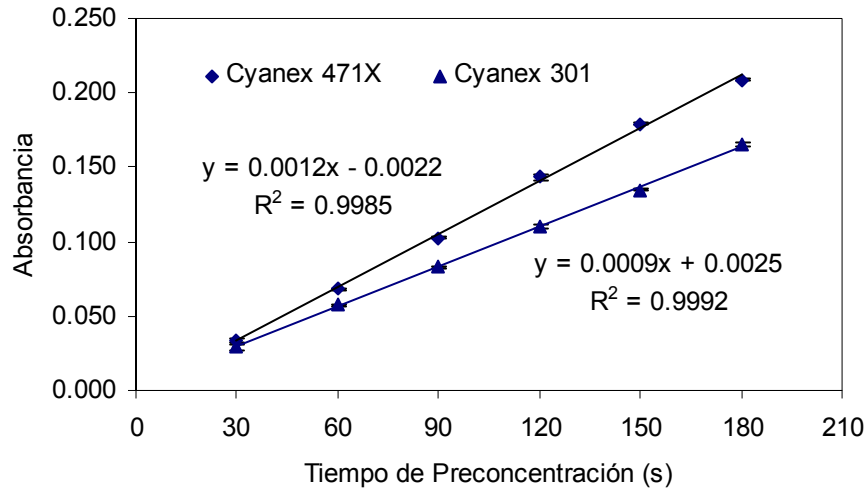


Figura V.36 Efecto del tiempo de preconcentración sobre la señal de absorbancia para una disolución de $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) en HNO_3 5% v/v

Tabla V.11 Relación del tiempo de preconcentración con la frecuencia de medición y volumen de muestra.

Tiempo de Preconcentración (s)	Frecuencia de medición (muestras h^{-1})	Volumen de muestra (mL)
30	60	4.8
60	40	7.2
90	30	9.6
120	24	12
150	20	14.4
180	17	16.8

3.3.5 Tiempo de elución

Se realizaron mediciones en el intervalo de 5-30 s. Debido a que no se observó un efecto significativo en la intensidad y repetibilidad de la señal (Figura V.37), se seleccionaron 5 s de tiempo de elución, con la finalidad de alcanzar menores tiempos de medición.

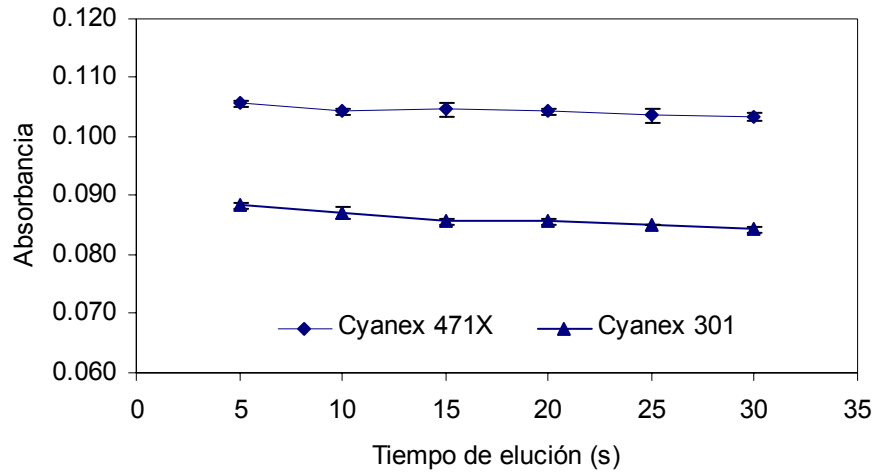


Figura V.37 Efecto del tiempo de elución sobre la señal de absorbancia para una disolución de $0.8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) en HNO_3 5% v/v

3.3.6 Durabilidad de la columna

Se evaluó la durabilidad de la columna empacada con los geles, sometiéndola a 100 ciclos de preconcentración-medición de Hg. Se utilizó una disolución de $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ of Hg en 5% (v/v) HNO_3 bajo las condiciones previamente optimizadas. Se construyeron cartas de control, marcando con una línea continua el valor de la media de las mediciones y con líneas punteadas se representan los límites de $\pm 2s$ considerados como límites de alerta.

En la Figura V.38 se presenta la carta de control para las mediciones obtenidas en 100 ciclos de uso de la columna empacada con gel-CYANEX 471X. Es notable que todas las mediciones permanecen dentro del intervalo de $2s$, con una desviación estándar relativa (%RSD) de 2.5%. Por lo tanto, se considera que después de 100 mediciones la columna empacada con este gel, aún permanece en condiciones adecuadas para su uso.

Por otro lado, los resultados obtenidos con el gel-CYANEX 301 se presentan en la Figura V.39. El %RSD (3.0%) de estos datos es mayor al calculado con el gel-CYANEX 471X, adicionalmente, en la gráfica se observa una tendencia hacia valores abajo de la media, a partir de 50 mediciones. Esta situación, podría ser un

indicativo del deterioro del gel empacado en la columna, por lixiviación gradual del extractante. Sin embargo, y a pesar de esta tendencia, los valores aún permanecen dentro de los límites de alerta.

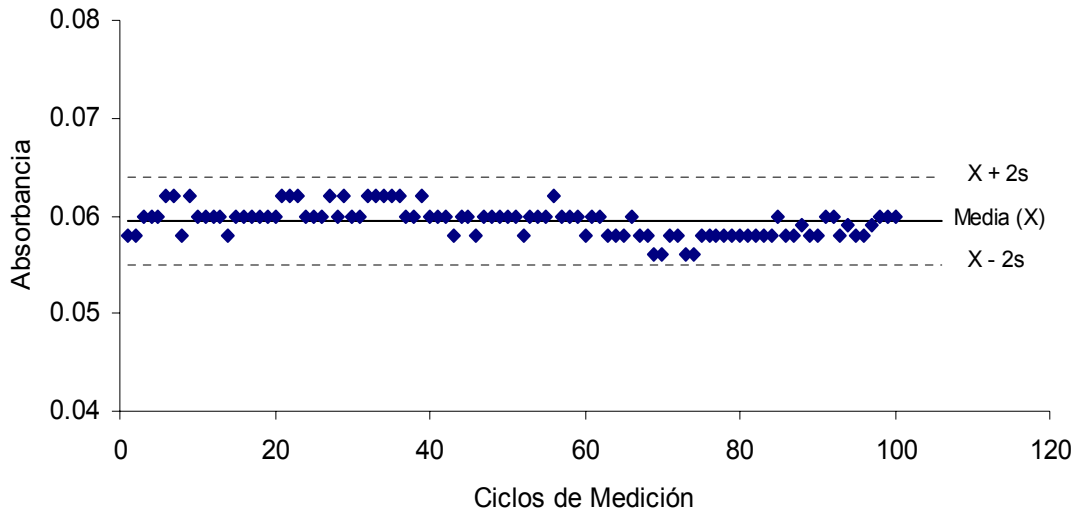


Figura V.38 Durabilidad de la columna empacada con gel-CYANEX 471X.

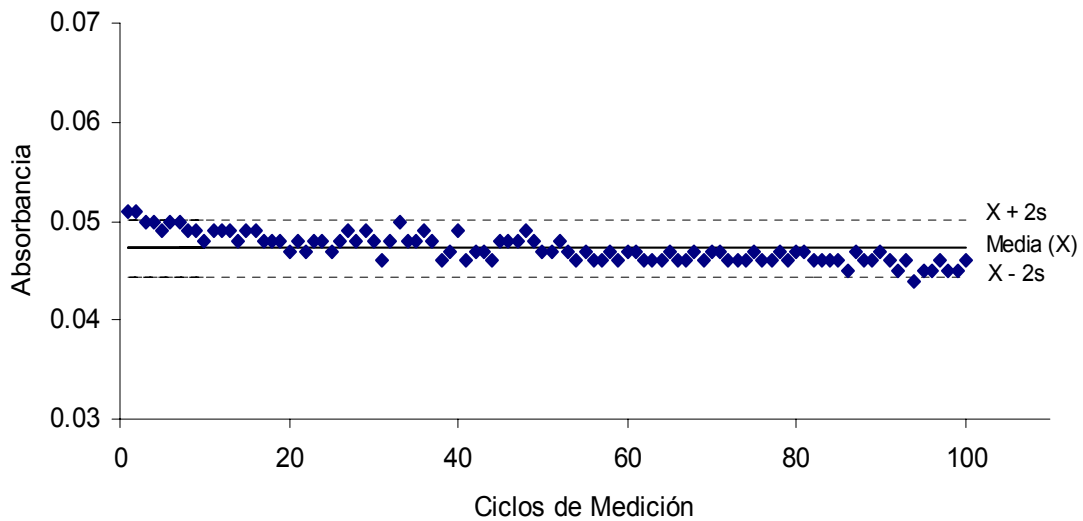


Figura V.39 Durabilidad de la columna empacada con gel-CYANEX 301.

3.4 Validación de los métodos desarrollados

Puesto que se están proponiendo dos nuevos sorbentes como medio para el desarrollo de métodos de preconcentración, es necesario conocer los parámetros de desempeño analítico de dichos métodos. Se trató de evaluar la mayor cantidad de parámetros de calidad requeridos para una validación completa, además se incluyen otros parámetros como son: factor de enriquecimiento, eficiencia de preconcentración e índice de consumo, los cuales son útiles para comparar el desempeño de los métodos desarrollados contra otros publicados en la literatura. Se consideró que la robustez de los métodos fue evaluada en el proceso de optimización descrito en la sección 3.3 de este capítulo.

En la literatura existen diferentes fuentes de información relacionadas con la forma de evaluar cada uno de los parámetros de desempeño en un proceso de validación de método, sin embargo, en este trabajo se tomó como base lo indicado en la guía desarrollada por el grupo de trabajo de EURACHEM.

3.4.1 Límite de detección (L.D.) y cuantificación (L.C.)

Los valores obtenidos para estos parámetros, utilizando los métodos de preconcentración de Hg (II) mediante el uso de los geles con CYANEX 301 y 471X, se presentan en la Tabla V.12. Los L.D. y L.C. se calcularon en las disoluciones acuosas (ng L^{-1}) y en el sedimento (ng g^{-1}), involucrando la cantidad de sedimento utilizada para la digestión y el volumen final de aforo.

Tabla V.12 Límite de detección y cuantificación

Método	Límite de detección		Límite de cuantificación	
	ng L^{-1}	ng g^{-1}	ng L^{-1}	ng g^{-1}
CYANEX 301	33	13.2	66	26
CYANEX 471 X	24	9.6	55	22

3.4.2 Intervalo lineal, de trabajo y sensibilidad

Siempre que se busca la ecuación que describe la relación lineal entre X y Y, es necesario hacer ciertas pruebas para contestar las siguientes preguntas: ¿La ecuación de la regresión realmente representa una relación lineal entre X y Y?, si esta respuesta es positiva, entonces nos lleva a resolver otra pregunta ¿Qué tan bien se ajusta esta ecuación a los datos?. Con ayuda del análisis de varianza (ANOVA) y de los residuales, es posible dar respuesta a estas interrogantes.

En la Figura V.40 se encuentra la representación gráfica de los datos obtenidos utilizando la columna de preconcentración empacada con el gel-CYANEX 301. La línea punteada incluye los datos en todo el intervalo de concentración estudiado, sin embargo, visualmente se observa una desviación de la linealidad a partir de la

señal para $2.5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg. La ecuación que describe esta línea punteada es $Y = 0.1028 (\pm 0.0056)X + 0.0023 (\pm 0.0087)$ con un coeficiente de correlación, $r=0.9977$. Por otro lado, en la línea continua se descartaron los últimos dos puntos para evaluar la función de calibración, la cual fue $Y = 0.1115 (\pm 0.0009)X - 0.0034 (\pm 0.0009)$ con $r=0.9999$. Comparando los coeficientes de correlación, se observa una mejoría al eliminar los dos últimos puntos.

Mediante el ANOVA para los datos de ambas rectas, se obtiene que para la regresión, $F_{\text{calculada}} > F_{\text{crítica}}$ para $\alpha=0.05$, por lo que a través de esta evaluación se puede concluir que si existe una relación lineal entre los valores de Y y X^{118} .

Sin embargo, al realizar el análisis de los residuales, para evaluar si el modelo de calibración es correcto, se obtuvo la Figura V.41a para todos los datos y la V.41b eliminando los dos últimos puntos. Si el modelo es correcto, los residuales deben distribuirse aleatoriamente alrededor de cero y tener un tamaño uniforme a medida que la variable Y aumenta¹¹⁸. Esta situación no se presenta al graficar los residuales de todos los datos (Figura V.41a), mostrando una tendencia cóncava, lo cual indica que el modelo seleccionado no se ajusta adecuadamente a los datos. Los residuales obtenidos eliminando los dos últimos puntos, se representan en la Figura V.41b donde se observa que se encuentran distribuidos adecuadamente alrededor del cero, sin mostrar una tendencia, lo cual soporta la conclusión de que el modelo de calibración lineal es correcto para estos datos. Por lo tanto el intervalo lineal del método de preconcentración, utilizando la columna empacada con gel-CYANEX 301 es de 0.1 a $2 \mu\text{g L}^{-1}$.

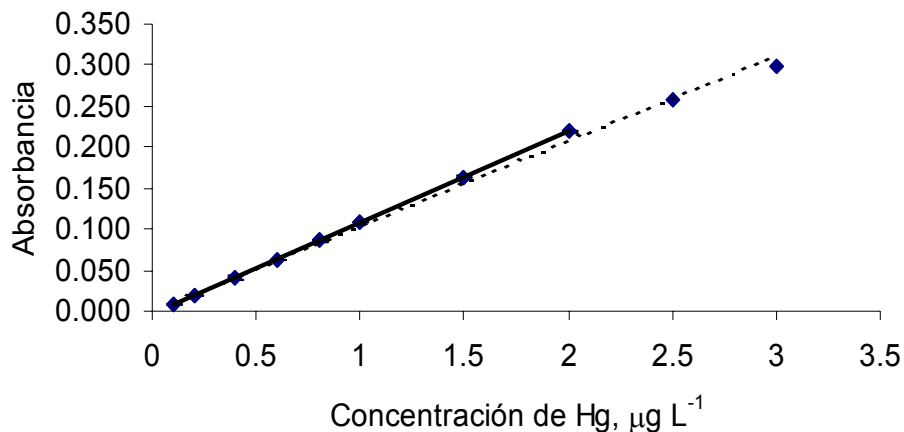


Figura V.40 Identificación del intervalo lineal

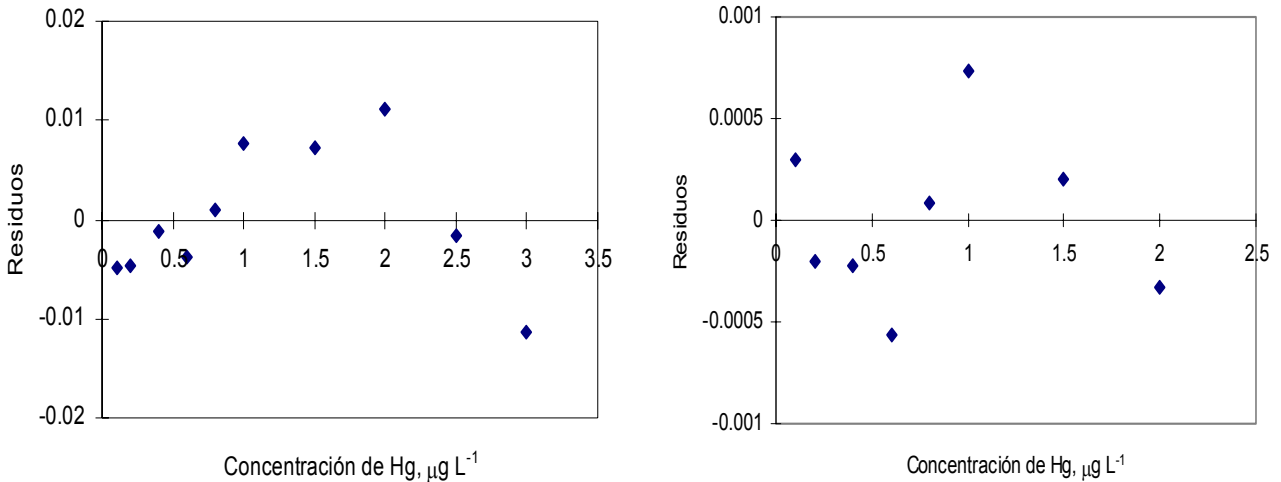


Figura V.41 Gráfico de los residuales a) con todos los puntos b) eliminando 2 puntos

El mismo procedimiento se siguió para determinar el intervalo lineal utilizando el gel con CYANEX 471X, concluyendo que se sigue un modelo lineal en el intervalo estudiado, de $0.1 - 3 \mu\text{g L}^{-1}$, con la siguiente ecuación de calibración: $Y = 0.1120 (\pm 0.0014)X + 0.0012 (\pm 0.0022)$ con $r=0.9998$.

Es importante señalar que no se evaluaron concentraciones mayores de $3 \mu\text{g L}^{-1}$, ya que éstas pueden ser medidas con suficiente confianza por CV-AAS sin requerir un sistema de preconcentración adicional.

En cuanto al intervalo de trabajo, en su límite inferior se considera el límite de detección o cuantificación¹⁹, por lo tanto, para el método utilizando el gel-CYANEX 301 se define de 0.066 a $2 \mu\text{g L}^{-1}$, mientras que con el gel-CYANEX 471X es de 0.055 a $3 \mu\text{g L}^{-1}$.

La sensibilidad de los métodos de preconcentración desarrollados, definida como la pendiente de la función de calibración $y=f(x)$, es de 0.1115 y 0.1120 unidades de absorbancia por unidad de concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$).

3.4.3 Factor de Enriquecimiento (FE)

La Figura V.42 muestra las curvas de calibración con preconcentración, utilizando el gel-CYANEX 471X, y sin preconcentración. Mediante su relación, se obtuvo un FE de 16.0 ± 0.3 , mientras que para la preconcentración con el gel-CYANEX 301 el FE fue de 15.9 ± 0.04 .

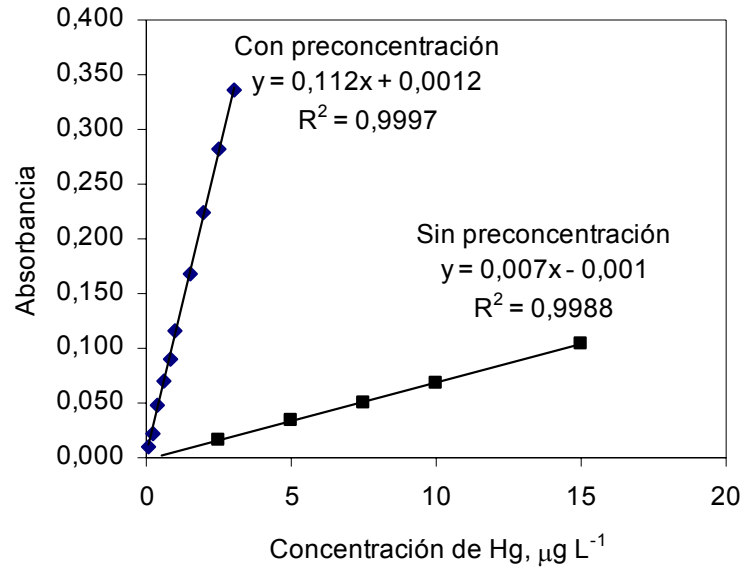


Figura V.42 Curvas de calibración para el cálculo del Factor de Enriquecimiento (FE)

A partir del FE es posible calcular la eficiencia de preconcentración (EP), definida como el producto del FE y la frecuencia de muestreo en número de muestras analizadas por hora (Tabla V.11), obteniendo una $EP = 8 \text{ min}^{-1}$, con ambos materiales sol-gel. Otro parámetro útil para la comparación de métodos de preconcentración, es el índice de consumo (IC) definido como el volumen de muestra, en mililitros, consumido para alcanzar una unidad de FE. Para los métodos propuestos, $IC = 0.6 \text{ mL}$.

3.4.4 Selectividad

3.4.4.1 Estudio de Interferencias

Se estudió el efecto de los siguientes iones: Cr(III) Ni(II), Cu(II), Pb(II), As(V), Fe(III), Co(II), Zn(II), Na(I), Mg(II), Al(III), K(I) y Ca(II). Los interferentes fueron adicionados individualmente a una disolución $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) en HNO_3 5% (v/v). Se procedió a pasar cada una de las disoluciones por el sistema de preconcentración y, las señales de absorbancia obtenidas fueron comparadas con las obtenidas de una disolución de Hg(II) de la misma concentración sin interferentes. Estos valores de absorbancia se utilizaron para calcular el % de respuesta relativa. En la Tabla V.13, se incluyen los iones estudiados, la relación $[Ion]/[Hg]$, así como la respuesta relativa (%), para los geles con CYANEX 301 y 471X, gel blanco. También se presentan las mediciones realizadas acoplado una columna empacada con gel blanco y las obtenidas de manera directa por CV-AAS sin utilizar las columnas de preconcentración. Para este fin, la concentración de

mercurio estudiada fue de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, manteniendo la relación de concentración con los iones interferentes.

Tabla V.13. Iones estudiados como interferencias en los métodos de preconcentración

Ion	Relación de Concentración	Respuesta relativa (%)			
		Gel Blanco	Gel CY 301	Gel CY 471X	CV-AAS
As (V)	100	76	100	100	70
Cr (III)	600	82	130	133	100
Pb (II)	600	79	180	100	100
Ni (II)	800	83	100	100	100
Co(II)	1500	88	100	100	100
Zn(II)	2500	62	140	128	100
Cu (II)	6000	100	100	123	152
K(I)	2.5×10^5	26	112	85	147
Mg(II)	5×10^5	100	72	43	126
Ca(II)	5×10^5	85	58	34	100
Fe(III)	7×10^5	70	154	220	325
Na(I)	1×10^6	14	109	38	163
Al(III)	1×10^6	90	58	34	100

A partir de los resultados de la Tabla V.13, se derivan las siguientes observaciones:

- Por experimentos previos (sección 3.2.2.3), se sabe que el gel blanco retiene menos del 5% del contenido de Hg(II), por lo tanto, para poder obtener una señal confiable, para estos experimentos se utilizó una disolución de $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II). Los resultados obtenidos utilizando la columna empacada con el gel blanco, muestran una supresión de la señal de Hg(II) en presencia de la mayoría de los iones interferentes estudiados, y en especial para K(I) y Na(I). Este comportamiento se atribuye a la presencia de grupos silanol residuales en la matriz de silicio del gel, que actúan como intercambiadores iónicos.
- Las respuestas relativas para Hg(II) en presencia de As, Co y Ni fueron del 100% al utilizar los geles con ambos extractantes, indicando que a las concentraciones estudiadas, no se tiene efecto interferente de estos iones. Es importante notar que la respuesta de Hg(II) al adicionar As, medida de manera directa por CV-AAS, disminuye hasta un 70 %. Esto se debe a que en presencia de NaBH_4 , el As forma hidruros compitiendo por la disponibilidad de este reactivo con el mercurio. Por lo tanto, en presencia de las columnas de

preconcentración, es posible eliminar esta interferencia debido a que la poca afinidad del As hacia los extractantes atrapados en los geles, impide su retención.

- Un efecto supresor en la señal de Hg(II) se observó en presencia de Mg(II), Ca(II) y Al(III) para los geles con ambos extractantes. Este efecto no se presentó en las mediciones de Hg(II) sin las columnas de preconcentración.
- Para el caso de Cr(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), en general se detectó un reforzamiento de la señal de Hg(II). En cuanto al reforzamiento ocasionado por Cr(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Fe(III), éste puede explicarse en función de la formación de especies volátiles de estos metales al combinarse con NaBH₄. Este comportamiento fue observado por Wickstrom et. al¹²⁰, quienes detectaron el transporte de metales de transición por efecto de la descomposición violenta del NaBH₄ que al liberar hidrógeno en el sistema de separación de fases, forma un aerosol fino que es transportado con ayuda del gas acarreador hacia la fuente de muestreo o excitación, contribuyendo a la respuesta total del analito.
- Particularmente para K(I) y Na(I), los cuales fueron adicionados a las disoluciones de mercurio en forma de sales de cloruro, se presentó un ligero reforzamiento de la señal al utilizar el gel-CYANEX 301. Mientras que para el gel-CYANEX 471X se observó una supresión de la señal. Al tener presencia de cloruros en disolución se favorece la formación de los cloro-complejos estables de mercurio, que afectan en diferente grado la extracción de mercurio con los extractantes solvatantes estudiados. En la Tabla V.14 se presenta un estudio del efecto de la concentración de cloruros sobre la señal de mercurio. Para este estudio se adicionaron diferentes cantidades de cloruros (como NaCl) a una disolución con 0.5 µg L⁻¹ de Hg, la absorbancia obtenida, se comparó con una disolución de Hg de la misma concentración, en ausencia de cloruros. De acuerdo con el diagrama de distribución de especies, mostrado en la Figura V.43, se observa que a concentraciones bajas de cloruros (0.0004 y 0.02 mmol L⁻¹) prácticamente se tiene el 100% de la especie neutra HgCl₂ favoreciendo su extracción con los extractantes solvatantes. Esto se refleja en un incremento de la señal relativa de mercurio, la cual fue medida utilizando los métodos de preconcentración propuestos. Sin embargo, al incrementar la concentración de cloruros, también se aumenta la presencia de las especies aniónicas HgCl₃⁻ y HgCl₄⁼, ocasionando una disminución en la eficiencia de extracción de los geles ante el mercurio, este efecto es más marcado al utilizar el gel-CYANEX 471X (Tabla V.14). Con base en estos resultados, es importante considerar el contenido de cloruros en las muestras reales ya que estos podrían ocasionar un efecto de matriz en las mediciones.

Tabla V.14. Efecto de los cloruros sobre la señal de mercurio

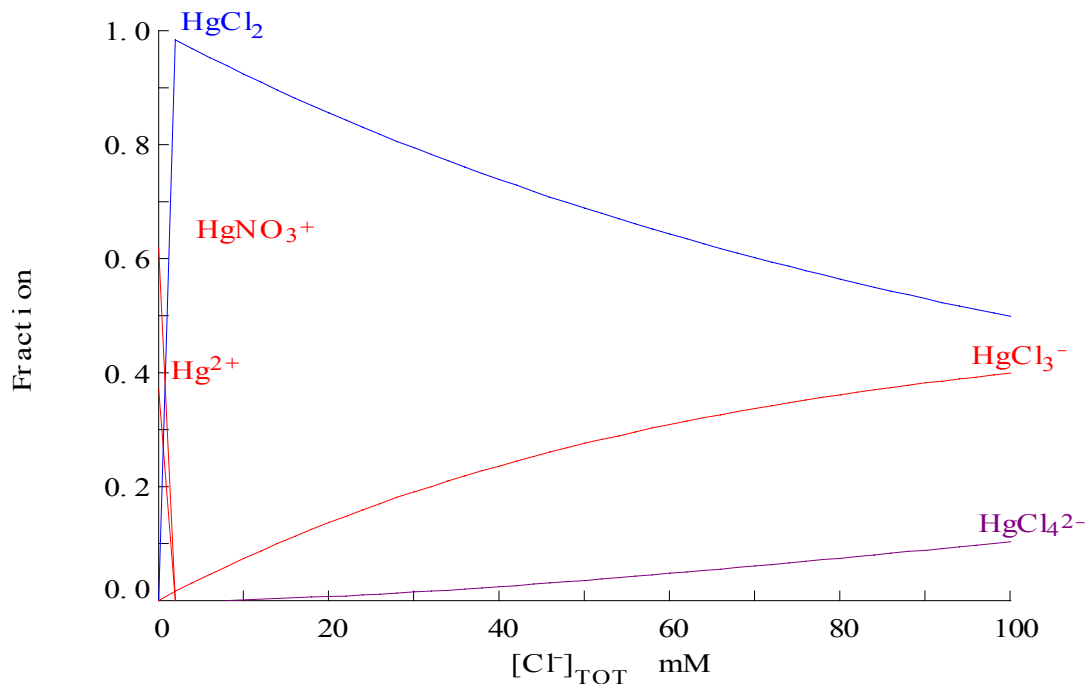
Cloruros, mol L ⁻¹	Señal Relativa (%)	
	Gel-CYANEX 301	Gel-CYANEX 471X
0.000004	103	104
0.00002	110	108
0.003	112	85
0.02	109	35
0.1	78	19

$$[\text{Hg}^{2+}]_{\text{TOT}} = 2.50 \text{ nM}$$

$$\text{pH} = 0.10$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{TOT}} = 0.00$$

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{TOT}} = 770.00 \text{ mM}$$

**Figura V.43** Diagrama de distribución de especies en función de la concentración de cloruros.

3.4.4.2 Efecto de matriz

Se utilizó el método de calibración por medio de adiciones de patrón, para evaluar la existencia de efectos de matriz. Para tal fin, se compararon las pendientes de las rectas de calibración construidas a partir de patrones acuosos libres de matriz, contra la pendiente de las rectas obtenidas por adiciones de patrón. Las adiciones se hicieron en la muestra del sedimento de presa (0.2 y 0.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ para gel-CYANEX 301 y 0.15 y 0.30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II) para gel-CYANEX 471X). Las

características de las regresiones se resumen en la Tabla V.15, de donde se concluye que al 95% de confianza, no existe diferencia estadística entre las pendientes de las curvas de calibración. Por lo tanto, puede decirse que no existen efectos de matriz en la medición de mercurio utilizando los métodos de preconcentración propuestos. Cabe señalar que el método de adiciones de patrón, por sí solo, no garantiza la detección y la eliminación del efecto de matriz. Las dos rectas pueden tener la misma pendiente, y sin embargo existir un efecto matriz no descubierto¹²¹.

Tabla V.15. Características de las curvas de calibración obtenidas por adición de patrón.

Matriz	Gel - CYANEX 301			Gel - CYANEX 471X		
	Pendiente (abs L μg^{-1})	Intercepto (abs)	R	Pendiente (abs L μg^{-1})	Intercepto (abs)	R
HNO ₃ 5% (v/v)	0.1075	-0.0022	0.9972	0.1169	0.0061	0.9994
Sedimento de presa	0.1061	0.0193	0.9906	0.1165	0.0135	0.9939

3.4.5 Exactitud

Para determinar la presencia de efectos aleatorios y/o sistemáticos en los resultados obtenidos para la determinación de Hg(II), utilizando los métodos de preconcentración, se evaluaron la precisión y la veracidad como parámetros de validación.

3.4.5.1 Precisión

La precisión de los métodos de preconcentración de Hg desarrollados, se determinó en términos de repetibilidad. Se evaluó realizando 10 mediciones de cada una de las disoluciones de 0.5 y 1.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg en HNO₃ 5% (v/v). Los resultados se presentan en la Tabla V.16 expresados como desviación estándar relativa (%RSD), para cada uno de los geles empleados como medio de preconcentración.

Tabla. V.16. Evaluación de la precisión de los métodos de preconcentración

Concentración de Hg $\mu\text{g L}^{-1}$	Repetibilidad % DER	
	Gel-CYANEX 301	Gel-CYANEX 471X
0.5	1.04	1.5
1.0	0.83	1.8

3.4.5.1 Veracidad

Para evaluar la veracidad de los métodos de preconcentración estudiados, se siguieron dos rutas:

- a) Comparación de los resultados obtenidos mediante los métodos propuestos contra los valores certificados (o de referencia) de 3 materiales de referencia diferentes, de matriz natural. En la Tabla 17 se presentan los resultados encontrados con los geles estudiados para los diferentes materiales de referencia. A partir de estos datos se calculó el % de recuperación (%R) con la ecuación V.12:

$$\%R = \frac{C_f - C_{sf}}{C_a} \cdot 100 \quad (\text{V.12})$$

donde:

C_f es la concentración del analito medida en la muestra fortificada

C_{sf} es la concentración del analito medida en la muestra sin fortificar

C_a es la concentración del analito adicionada

Los valores se presentan como el promedio de 3 mediciones independientes y su desviación estándar. Al aplicar una prueba t para la comparación por pares de los valores obtenidos con los métodos desarrollados contra los valores de referencia, se concluyó que no hay diferencia significativa entre los valores, a un nivel de confianza del 95%.

En esta tabla también se incluyen los resultados de la medición de Hg en la muestra real (sedimento de presa). Para obtener el %R en esta muestra, se adicionaron cantidades conocidas de Hg (0.2 y 0.4 $\mu\text{g L}^{-1}$) antes de realizar la digestión por microondas. Mediante una prueba t para la comparación de las medias de los resultados obtenidos en la muestra real, utilizando los dos diferentes geles como medio de preconcentración, se obtuvo que al 95% de confianza, no existe diferencia significativa entre los valores comparados.

Como método de calibración para obtener los valores de la Tabla V.17, se utilizó tanto la calibración externa con patrones libres de matriz como con adiciones de patrón. Se observó que utilizando el gel-CYANEX 301, los resultados con ambos métodos de calibración fueron muy similares, por lo que para mayor simplicidad, se decidió aplicar la calibración externa con patrones acuosos. Sin embargo, para el gel-CYANEX 471X fue necesario

utilizar el método de adición de patrón para obtener los valores de referencia.

Tabla V.17. Evaluación de la veracidad de los métodos de preconcentración

Muestra	Valor Certificado mg kg ⁻¹ de Hg	Gel-CY 301		Gel-CY 471X	
		Valor Medido mg kg ⁻¹ de Hg	% R	Valor Medido mg kg ⁻¹ de Hg	% R
SRM 2709	1.40 ± 0.08	1.39 ± 0.05	99.3	1.40 ± 0.03	100.3
GSD-9	0.083*	0.085 ± 0.001	102.9	0.079 ± 0.002	95.4
GSD-11	0.072*	0.075 ± 0.004	104.6	0.075 ± 0.001	104.4
Sed. De Presa	-	0.047 ± 0.003	104	0.049 ± 0.003	98

* Valor de referencia

b) Comparación de los resultados obtenidos mediante los métodos propuestos contra los obtenidos por métodos alternos. Se utilizó ICP-MS y CV-AFS como técnicas alternativas, aplicando las condiciones experimentales resumidas en la Tabla V.18. Los resultados se presentan en la Tabla V.19.

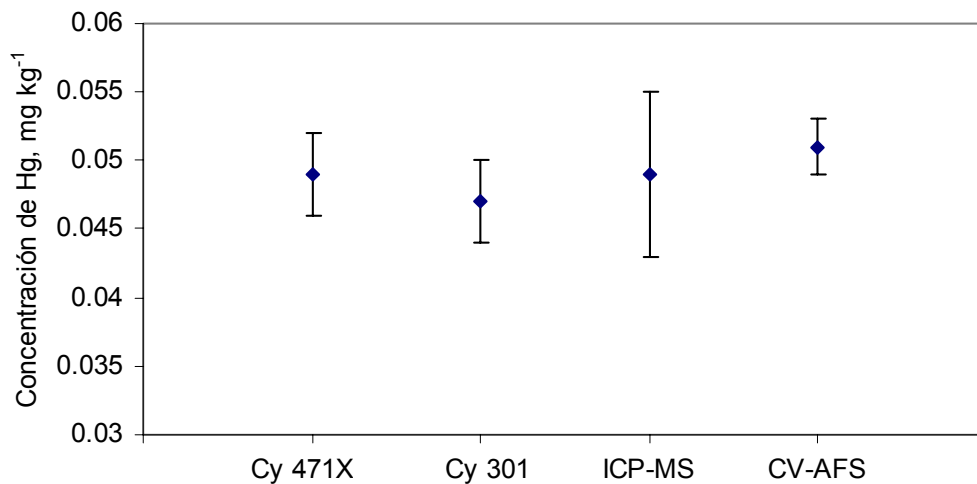
Tabla IV.18. Condiciones experimentales para la medición de mercurio por ICP-MS y CV-AFS

ICP-MS			
Parámetros		Adquisición de Datos	
Potencia de RF	1200 W	Modo de barrido	EScan
Resolución	Low	Barridos por lectura	5
Flujo del gas auxiliar	1 L min ⁻¹	Muestras por pico	30
Flujo del gas nebulizador	0.984 L min ⁻¹	No. de réplicas	5
Material de los Conos	Níquel	Tiempo x muestra	0.01 s
		Isótopos medidos	²⁰² Hg, ²⁰⁰ Hg
CV-AFS			
Gas	Argón	Tiempo de retraso	10 s
Flujo de gas enfriador	300 mL min ⁻¹	Tiempo de análisis	40 s
Flujo de gas acarreador	300 mL min ⁻¹	Tiempo de memoria	60s
Flujo de Reductor	4-5 mL min ⁻¹	Flujo del gas de secado	2.5 mL min ⁻¹
Reductor	2% (m/v) SnCl ₂ en HCl 10% (v/v)		

Tabla V.19. Uso de métodos alternos para evaluar la veracidad de los métodos

Muestra	Valor Certificado	ICP-MS	CV-AFS
	mg kg ⁻¹ de Hg		
SRM 2709	1.40 ± 0.08	1.36 ± 0.05	1.44 ± 0.02
GSD-9	0.083*	0.082 ± 0.011	-
GSD-11	0.072*	0.075 ± 0.010	-
Sed.de Presa	-	0.049 ± 0.006	0.051 ± 0.003

La Figura V.44 muestra gráficamente la comparación de los valores obtenidos mediante los métodos propuestos y alternos, donde se observa buena concordancia entre ellos. Para tener un análisis más objetivo de los resultados, se compararon los métodos aplicando un análisis de varianza (ANOVA) a los datos del sedimento de presa con los 4 métodos. La prueba indica que a un 95% de confianza, $F_{\text{calculada}} < F_{\text{crítica}}$, por lo tanto, puede decirse que los resultados obtenidos mediante los 4 métodos no difieren de manera significativa.

**Figura V.44** Comparación de los métodos de medición de Hg en sedimentos

De manera complementaria, se utilizó el ajuste por mínimos cuadrados para comparar los resultados obtenidos por los métodos propuestos contra los encontrados por ICP-MS, utilizando los materiales de referencia y la muestra de sedimento de presa. Se graficó el logaritmo de los valores obtenidos por ICP-MS vs. el logaritmo de los valores encontrados aplicando los métodos estudiados. Los datos de la regresión lineal se resumen en la Tabla V.16, donde se presenta la pendiente (b), la ordenada al origen (a) con sus intervalos de confianza calculados al 95% de confianza y el coeficiente de correlación. En ausencia de efectos sistemáticos y aleatorios

(comportamiento ideal), se debe obtener una línea recta con pendiente igual a uno e intercepto igual a cero¹¹⁸. A partir de los resultados de la Tabla V.20, se concluye que a dicho nivel de confianza, no existe evidencia de tener un intercepto diferente de cero y una pendiente diferente de 1, indicando que no existe evidencia estadística de la presencia de diferencias sistemáticas o efectos aleatorios entre los resultados de los dos métodos comparados.

Tabla V.20. Comparación de métodos utilizando regresión lineal

Métodos	b	a	R
CY 301 vs. ICP-MS	0.9891 ± 0.0582	-0.0109 ± 0.0596	0.9996
CY 471X vs ICP-MS	0.9876 ± 0.0381	-0.0096 ± 0.0391	0.9998

VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

1. CONCLUSIONES

1.1 Extracción con MPI

- Las membranas poliméricas de inclusión, estudiadas en celdas de permeación en “batch”, son un sistema de extracción y separación de mercurio eficiente, ya que en contacto con muestras reales de sedimentos digeridos con ácido nítrico, son capaces de extraer al metal en su totalidad, recuperando el 80% del contenido original. Adicionalmente, su alta selectividad permite separar al mercurio de los demás componentes de la matriz, facilitando su medición.
- Aun cuando se pudieron obtener buenos resultados con celdas de flujo fuera de línea (92% de extracción y 60% de recuperación), la cinética de extracción-reextracción del Hg(II) con MPI es muy lenta (10 minutos) para poder acoplarlas en línea con el sistema CV-AAS, donde se requieren tiempos de medición más cortos.
- A partir del % de recuperación obtenido bajo condiciones óptimas (60%), en celdas de flujo continuo, el factor de preconcentración sería muy bajo, y como consecuencia se tendría un sistema con baja sensibilidad, insuficiente para la medición de mercurio en sedimentos con contenidos naturales de este metal.
- Además de lo señalado, para poder acoplar las celdas de flujo continuo con el espectrómetro de absorción atómica, es necesario un sistema de inyección de flujo más complejo que el utilizado en este trabajo.

1.2 Extracción con materiales sol-gel

- Utilizando el proceso sol-gel con un precursor de silicio, se prepararon dos nuevos materiales sorbentes conteniendo extractantes sulfurados atrapados dentro de la red que forma la matriz de sílice.
- La ruta de preparación de los materiales sorbentes no involucra pasos complicados y se puede realizar a temperatura ambiente, lo que permite incorporar una gran diversidad compuestos extractantes con facilidad y sin riesgo a degradarlos.

- Los compuestos sulfurados atrapados dentro de los poros de los materiales sol-gel, conservan su reactividad química y afinidad hacia el mercurio, como se comprobó a través de experimentos de extracción en fase sólida fuera de línea.
- Los materiales sol-gel fueron caracterizados mediante el uso de diferentes técnicas analíticas para conocer sus características estructurales y químicas. Estos nuevos sorbentes, son materiales altamente condensados, mesoporosos, con extractantes atrapados en su interior (CYANEX 301 y 471X) que poseen azufre en su estructura, los cuales se degradan a partir 237°C y 270 °C respectivamente.
- Se desarrollaron y optimizaron dos métodos de preconcentración mediante el acoplamiento en línea, de los materiales sorbentes empacados en mini-columnas, con el sistema FIAS-CV-AAS.
- Los métodos desarrollados se aplicaron exitosamente en la medición de mercurio total en muestras sólidas ambientales (suelos y sedimentos).
- Por las facilidades que otorga el acoplamiento en línea así como la automatización, los métodos de preconcentración estudiados, presentan ventajas tales como rapidez de análisis, alta frecuencia de medición y sobre todo alta sensibilidad, exactitud y precisión.

2. PERSPECTIVAS

- La aplicación principal de este proyecto se enfocó hacia la determinación de mercurio total en una matriz ambiental como los sedimentos. Sin embargo, desde el punto de vista de toxicología ambiental, también es primordial conocer las diferentes especies que pueden estar presentes del elemento de interés. En el caso particular de mercurio, normalmente los compuestos organometálicos, como el metilmercurio, son mucho más tóxicos que sus correspondientes compuestos inorgánicos. Aunado a esto, se presenta la problemática de los bajos contenidos en los que normalmente se encuentran estas especies, en suelos y sedimentos. Por tal razón, un desarrollo interesante sería la extensión de este trabajo para la especiación de mercurio y contribuir con una nueva alternativa de medición.

VII. REFERENCIAS

- ¹ K.A. Anderson, Mercury Analysis in environmental samples by cold vapor techniques, incluido en *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Editorial Willey, U.K. 2000.
- ² U. Forstner, Traceability of sediment analysis, *TRAC's*, 2004, **23**, 217-236.
- ³ C. E. C. Magalhaes, F. J. Krug, A. H. Fostier, H. Berndt, Direct determination of mercury in sediments by atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 1321-1234.
- ⁴ R. Falciani, E. Novaro, M. Marchesini, M. Gucciardi, Multielement analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method, *J. of Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 561-565
- ⁵ A. Morales-Rubio, M. Mena, C.W. McLeod, Rapid determination of mercury in environmental materials using on-line microwave digestion and atomic fluorescence Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **308**, 364-370.
- ⁶ W. C. Story, J. A. Caruso, Preconcentration by formation of volatile compounds, en *Preconcentration Techniques for Trace Elements*, Z.B. Alfassi, C.M. Wai, CRC Press, Boca Ratón, Fl, USA, 1992.
- ⁷ T. Francis, R. Meera, M.L.P. Reedy, Extraction of mercury(II) with dicyclohexano-18-crown-6, and its application to industrial wastes, *Sep. Sci. Tech.*, 2001, **36**, 2341-2353.
- ⁸ E. Kopysc, K. Pyrxynska, S. Garbós, E. Bulska, *Anal. Sci.*, 2000, **16**, 1309-1312.
- ⁹ R. M. Blanco, M. T. Villanueva, J. E. Sanchez Uría, A. Sanz-Medel, Field sampling, preconcentration and determination of mercury Species in river waters, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **419**, 137-144.
- ¹⁰ A.A. Bhandare, A.P. Argekar, Transport of mercury(II) ion through a supported liquid membrane containing a triisobutylphosphine sulfide (Cyanex 471X) as a mobile carrier, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2002, **77**, 811-816.
- ¹¹ J.A. Jönsson, L. Mathiasson, Liquid membrane extraction in analytical sample preparation, I. Principles, *TRAC's*, 1999, **18**, 318-334.
- ¹² E. H. Hansen, J. Wang, Implementation of suitable flow injection/sequential injection-sample separation/preconcentration schemes for determination of trace metal concentrations using detection by electrothermal atomic absorption Spectrometry and inductively coupled plasma mass Spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 2002, **467**, 3-12.
- ¹³ M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academia Publishers, The Netherlands, 1991.
- ¹⁴ W. S. Winston, K.K. Sirkar, *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, USA, 1992.
- ¹⁵ T. Uragami, Charged Membranes and Active Transport incluido en *Membrane Science and Technology*, Y. Osada, T. Nakagawa eds., Marcel Dekker, USA, 1992, 377-417.
- ¹⁶ J. Pawliszyn, Membrane extraction incluido en *Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory*, J. Pawliszyn ed., Elsevier, The Netherlands, 2002, 479-502.
- ¹⁷ J. A. Jönsson, Liquid Membrane Techniques, incluido en *Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory*, J. Pawliszyn ed., Elsevier, The Netherlands, 2002, 479-502.
- ¹⁸ W. Walkowiak, R.A. Bartsch, C. Kozlowski, J. Gega, W.A. Charewicz, B. Amiri-Eliasi, Separation and removal of metal ionic Species by polymer inclusion membranes, *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 2000, **246**, 643-650.
- ¹⁹ J. A. Jönsson, L. Mathiasson, Membrane-based techniques for sample enrichment, *J. Chromatogr. A*, 2000, **902**, 205-225.

- ²⁰ J. A. Jönsson, L. Mathiasson, Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis, TRAC's, 1992, **11**, 106-114.
- ²¹ M. Khrolenko, P. Dzygiel, P. Wiczorek, Combination of supported liquid membrane and solid-phase extraction for sample pretreatment of triazine herbicides in juice prior to capillary electrophoresis determination, J. Chromatogr. A, 2002, **975**, 219-227.
- ²² G. Audunsson, Aqueous/Aqueous extraction by means of a liquid membrane for sample cleanup and preconcentration of amines in a flow system, Anal. Chem. 1986, **58**, 2714-2723.
- ²³ C.W. Lee, K. H. Hong, M. H. Lee, Y. H. Cho, G. S. Choi, Y. W. Choi, S. H. Moon, Separation and preconcentration of strontium from calcium in aqueous samples by supported liquid membrane containing crown ether, J. Radioanal. Nucl. Chem., 2000, **243**, 767-773.
- ²⁴ C. Mendiguchía, C. Moreno, M. García-Vargas, Determination of copper in seawater based on a liquid membrana preconcentration system, Anal. Chim. Acta, 2002, **460**, 35-40.
- ²⁵ L. Soko, L. Chimika, E. Cukrowska, S. Pole, Extraction and preconcentration of manganese (II) from biological fluids (water, milk and blood serum) using supported liquid membrane and membrane probe methods, Anal. Chim. Acta, 2003, **485**, 25-35.
- ²⁶ N. K. Djane, I. A. Bergdahl, K. Ndung'u, A. Schütz, G. Johansson, Supported liquid membrane enrichment combined with atomic absorption spectrometry for the determination of lead in urine, Analyst, 1997, **122**, 1073-1077.
- ²⁷ F. Malcus, N. K. Djane, L. Mathiasson, G. Johansson, Automated trace enrichment and determination of metals using a combination of supported liquid membrane for sample pretreatment and graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination, Anal. Chim. Acta, 1996, **327**, 295-300.
- ²⁸ K. Ndung'u, N. K. Djane, L. Mathiasson, Determination of trace metal ions by ion-pair chromatography after enrichment using supported liquid membrane, J. Chromatogr. A, 1998, **826**, 103-108.
- ²⁹ C.W. Huck, G. K. Bonn, Recent developments in polymer-based sorbents for solid phase extraction, J. Chromatogr. A, 2000, **885**, 51-72.
- ³⁰ S. Tokahoglu, S. Kartal, L. Elci, Determination of trace metals in waters by FAAS after enrichment as metal-HMDTC complexes using solid phase extraction, Bull. Korean Chem. Soc., 2002, **23**, 693-698.
- ³¹ C. F. Poole, Principles and practice of solid-phase extraction, incluido en Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory, J. Pawliszyn ed., Elsevier, The Netherlands, 2002, 479-502.
- ³² V. Camel, Solid phase extraction of trace elements, Spectrochimica Acta B, 2003, **58**, 1177-1233
- ³³ C.F. Poole, A. D. Gunatilleka, R. Sethuraman, Contributions of theory to method development in solid-phase extraction, J. Chromatogr. A, 2000, **885**, 17-39.
- ³⁴ M. L. Mayer, S.K. Poole, C.F. Poole, Retention characteristics of octadecylsiloxane-bonded silica and porous polymer particle-loaded membranes for solid-phase extraction J. Chromatogr. A, 1995, **697**, 89-99.
- ³⁵ M.C. Hennion, Graphitized carbons for solid-phase extraction, J. Chromatogr. A, 2000, **885**, 73-95
- ³⁶ A. Malik, New polymeric extraction materials incluido en Sampling and Sample Preparation for Field and Laboratory, J. Pawliszyn ed., Elsevier, The Netherlands, 2002, 1023-1080.

- ³⁷ P. Pohl, B. Prusisz, Preconcentration of mercury using duolite GT-73 in the analysis of water samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Sci.*, 2004, **20**, 1367-1370.
- ³⁸ B. Salih, R. Say, A. Denizli, O. Genc, E. Piskin, Determination of inorganic and organic mercury compounds by capillary gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry after preconcentration on dithizone-anchored poly(ethylene glycol dimethacrylate-hydroxyethylmethacrylate) microbeads, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **371**, 177-185.
- ³⁹ M. A. H. Hafez, I. M. M. Kenawy, M. A. Akl, R. R. Lashein, Preconcentration and separation of total mercury in environmental samples using chemically modified chloromethylated polystyrene-PAN (ion exchanger) and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 2001, **53**, 749-760.
- ⁴⁰ B. Gong, Synthesis of polyacrylaminoimidazole chelating fiber and properties of concentration and separation of trace Au, Hg, and Pd from samples, *Talanta*, 2002, **57**, 89-95.
- ⁴¹ D. M. Sánchez, R. Martín, R. Morante, J. Marín, M. L. Munuera, Preconcentration speciation method for mercury compounds in water samples using solid phase extraction followed by reversed phase high performance liquid chromatography, *Talanta*, 2000, **52**, 671-679.
- ⁴² J. Chwastowska, A. Rogowska, E. Sterlinska, J. Dudek, Chelating 2-mercaptobenzothiazole loaded resin. Application to the separation of inorganic and alkylmercury species for their atomic absorption spectrometry determination in natural waters, *Talanta*, 1999, **49**, 837-842.
- ⁴³ Y. Yamini, N. Alizadeh, M. Shamsipur, Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of mercury (II) using octadecyl silica membrane disks modified by hexathia-18crown-6-tetraone and cold vapour atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **355**, 69-74.
- ⁴⁴ R.M. Blanco, M. T. Villanueva, J. E. Sánchez Uría, A. Sanz-Medel, Field sampling, preconcentration and determination of mercury species in river waters, *Anal. Chim. Acta*, 2000, **419**, 137-144
- ⁴⁵ P. Cañada Rudner, J. M. Cano Pavón, F. Sánchez Rojas, A. García de Torres, Use of flow injection cold vapour generation and preconcentration on silica functionalized with methylthiosalicylate for the determination of mercury in biological samples and sea-water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1167-1171.
- ⁴⁶ P. Cañada Rudner, A. García de Torres, J. M. Cano Pavón, F. Sánchez Rojas, On-line preconcentration of mercury by sorption on an anion-exchange resin loaded with 1,5-bis[(2-pyridyl)-3-sulphophenyl methylene] thiocarbonohydrazide and determination by cold-vapour inductively coupled plasma atomic emission, *Talanta*, 1998, **46**, 1095-1105.
- ⁴⁷ P. Cañada Rudner, A. García de Torres, J. M. Cano Pavón, E. Rodríguez Castellon, Automated on-line separation-preconcentration system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and its application to mercury determination, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 243-248.
- ⁴⁸ P. Cañada Rudner, J. M. Cano Pavón, F. Sánchez Rojas, A. García de Torres, Use of flow injection cold vapour generation and preconcentration on silica functionalized with methylthiosalicylate for the determination of mercury in biological samples and sea-water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1167-1171.
- ⁴⁹ J. C. A. de Wuilloud, R. G. Wuilloud, R. A. Olsina, L. D. Martínez, Separation and preconcentration of inorganic and organomercury species in water samples using a

- selective reagent and an anion exchange resin and determination by flow injection-cold vapor atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 389-394.
- ⁵⁰ E. J. dos Santos, A. B. Herrmann, N. Baccan, Determination of mercury in water for hemodialysis with pre-concentration using chelite S by CVAAS, *Analchem* 0206001, 2002.
- ⁵¹ J.A. Gomes Neto, L. F. Zara, J. C. Rocha, A. Santos, C. S. Dakuzaku, J. A. Lóbrega, Determination of mercury in agroindustrial samples by flow-injection cold vapor atomic absorption spectrometry using ion exchange and reductive elution, *Talanta*, 2000, **51**, 587-594.
- ⁵² L. R. Bravo-Sánchez, B. San Vicente de la Riva, J. M. Costa-Fernández, T. Pereiro, A. Sanz-Medel, Determination of lead and mercury in sea water by preconcentration in a flow injection system followed by atomic absorption spectrometry detection, *Talanta*, 2001, **55**, 1071-1078.
- ⁵³ V. L. Dressler, E. M. M. Flores, D. Pozebon, L. E. Kaercher, On-line pre-concentration of Hg in blood and urine and determination by CVAAS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 790-793.
- ⁵⁴ P. C. A. Jerónimo, A. N. Arújo, M. Conceicao, B. S. M. Montenegro, D. Satinsky, P. Solich, Colorimetric bismuth determination in pharmaceuticals using a xylenol orange sol-gel sensor coupled to a multicommutated flow system, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **504**, 235-241.
- ⁵⁵ J. Lin, C. W. Brown, Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemical sensing, *TrAC's*, 1997, **16**, 200-211.
- ⁵⁶ W. Jin, J. D. Brennan, Properties and applications of proteins encapsulated within sol-gel derived materials, *Anal. Chim. Acta*, 2002, **461**, 1-36.
- ⁵⁷ J. A. Rodríguez Gutiérrez, M. D. Petit Domínguez, J.M. Pinilla Macías, Development of ionoselective electrochemical sensors by using the sol-gel process, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **524**, 339-346.
- ⁵⁸ Y. Guo, L. A. Colon, A stationary phase for open tubular liquid chromatography and electrochromatography using sol-gel technology, *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2511
- ⁵⁹ A. Khan, F. Mahmood, S. Ahmed, M. Y. Khokhar, Removal of Cd ions by sol-gel silica doped with 1-(pyridylazo)-2-naphthol, *J. SOL-Gel Sci. Technol.*, 2003, **27**, 221-224.
- ⁶⁰ J. Seneviratne, J. A. Cox, Sol-gel materials for the solid phase extraction of metals from aqueous solution, *Talanta*, 2000, **52**, 801-806.
- ⁶¹ B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **50**, 77-90.
- ⁶² H. J. Im, C. E. Barnes, S. Dai, Z. Xue, Functionalized sol-gels for mercury (II) separation: a comparison of mesoporous materials prepared with and without surfactant templates, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, **70**, 57-62.
- ⁶³ C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990.
- ⁶⁴ E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie, Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst, *J. Non-Crystalline Solids*, 1986, **87**, 185-198
- ⁶⁵ C. J. Brinker, Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**, 31-50
- ⁶⁶ G. W. Scherer, Ageing and drying of gels, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**, 77-92
- ⁶⁷ H. Schmidt, Chemistry of material preparation by the sol-gel process, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**, 51-64.
- ⁶⁸ K. Kamiya, T. Dohkai, M. Wada, T. Hashimoto, J. Matsuoka, H. Nasu, X-ray diffraction of silica gels made by sol-gel method under different conditions, *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **240**, 202-211.

- ⁶⁹ R. G. Pearson, J. Chem. Ed., 1968, **45**, 581.
- ⁷⁰ Manual de Aplicación del CYANEX 471X, CYTEC.
- ⁷¹ Manual de Aplicación del CYANEX 301, CYTEC.
- ⁷² B. Jakovljevic, C. Bourget, D. Nucciarone, CYANEX 301 binary extractant systems in cobalt/nickel recovery from acidic chloride solutions, Hydrometallurgy, 2004, **75**, 25-36.
- ⁷³ P. E. Tsakiridis, S. L. Agatzini, Simultaneous solvent extraction of cobalt and nickel in the presence of manganese and magnesium from sulfate solutions by Cyanex 301, Hydrometallurgy, 2004, **72**, 269-278.
- ⁷⁴ B. Gupta, A. Deep, V. Singh, S. N. Tandon, Recovery of cobalt, nickel and copper from sea nodules by their extraction with alkylphosphines, Hydrometallurgy, 2003, **70**, 121-129.
- ⁷⁵ M. S. Alam, K. Inoue, K. Yoshizuka, Y. Dong, P. Zhang, Solvent extraction of silver from chloride media with some commercial sulfur-containing extractants, Hydrometallurgy, 1997, **44**, 245-254.
- ⁷⁶ L. Vieran, M. Wisniewski, Extraction of arsenic(III) and arsenic(V) with Cyanex 925, Cyanex 301 and their mixtures, Hydrometallurgy, 2002, **63**, 23-30.
- ⁷⁷ K. Saberyan, M. G. Maragheh, P. Ashtari, S. K. Alamdari, Liquid-liquid extraction of molybdenum (VI) from acidic media with Cyanex-301, Minerals Eng., 2003, **16**, 391-393.
- ⁷⁸ J. Chen, Y. J. Zhu, R. Z. Jiao, The separation of Am from lanthanides by purified Cyanex 301 extraction, Separation Science and Technology, 1996, **31**, 2723.
- ⁷⁹ T. Francis, M. L. P. Reddy, Thiosubstituted organophosphinic acids as selective extractants for mercury(II) from acidic chloride solutions, Solvent Extr. Ion Exch., 2003, **21**, 109-123
- ⁸⁰ K. Inoue, Y. Baba, M. Takagi, Sulfur containing extractants, Proc. Int. Solv. Ext. Cond., 1986, Paper II-65.
- ⁸¹ S. Martínez, P. Navarro, A. M. Sastre, F. J. Alguacil, The solvent extraction system Au(III)-HCl-Cyanex 471X, Hydrometallurgy, 1996, **43**, 1-12.
- ⁸² M. Hidalgo, A. Masana, V. Salvado, M. Muñoz, M. Valiente, Extraction of palladium with tri-isobutylphosphine sulphide (CYANEX 471) in toluene from chloride solutions containing thiocyanate, Talanta, 1991, **38**, 483-488.
- ⁸³ J. M. Sánchez, M. Hidalgo, M. Valiente, V. Salvadó, New macroporous polymers for the selective adsorption of gold(III) and palladium (II). I: The synthesis, characterization, and effect of spacers on metal adsorption, J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry, 2000, **38**, 269-278.
- ⁸⁴ J. M. Sánchez, M. Hidalgo, V. Salvadó, The selective adsorption of gold (III) and palladium (II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms. Equilibrium and kinetic characterization, React. Funct. Polymers, 2001, **46**, 283-291.
- ⁸⁵ G. Marqués, J. L. Bourdelande, M. Valiente, Immobilised Pd(II) on a phosphine sulphide derivated polystyrene as affinity chromatographic material for the selective adsorption of amino acids, React. Funct. Polym., 1999, **41**, 77-89.
- ⁸⁶ C. Fontàs, V. Salvadó, M. Hidalgo, Separation and concentration of Pd, Pt, and Rh from automotive catalytic converters by combining two hollow fiber liquid membrana systems, Ind. Eng. Chem. Res., 2002, **41**, 1616-1620.
- ⁸⁷ T. Francis, T. Prasada Rao, M. L. P. Reddy, Cyanex 471X as extractant for the recovery of Hg(II) from industrial wastes, Hydrometallurgy, 2000, **57**, 263-268.
- ⁸⁸ R. Singh, S.N. Tandon, Extraction and separation of mercury (II) using triisobutyl phosphine sulfide (TIBPS/Cyanex 471X) as an extractant and its application to industrial effluent, Talanta, 1997, **44**, 843-848.

- ⁸⁹ A. A. Bhamdare, A. P. Argekar, Transport of mercury (II) ion through a supported liquid membrane containing a triisobutylphosphine sulfide (Cyanex 471X) as a mobile carrier, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2002, **77**, 811-816.
- ⁹⁰ F. E. Mercader Trejo, "Transporte de Hg(II) a través de membranas poliméricas usando compuestos sulfurados como acarreadores", Tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, México, 2002.
- ⁹¹ R. Sturgeon, Vapor Generation, incluido en *Encyclopedia of Analytical Science*, P. Worsfold, A. Townhend, C. Poole (editores), Vol. 1, Elsevier Academic Press, España, 2005.
- ⁹² K. A. Anderson, Mercury Analysis in Environmental Samples by Cold Vapor Techniques, incluido en *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (editor), Vol. 4, Wiley, U. K., 2000.
- ⁹³ Guide 30, Terms and definitions used in connection with reference materials, International Organization for Standardization, Second edition, Switzerland, 1992
- ⁹⁴ P.J. Jenks, R.D. Rucinski, H. Jerzak, Commercial approaches to the certification of reference materials for environmental analysis, *Spectroscopy Europe*, 2001, **13**, 10-20.
- ⁹⁵ Ph. Quevauviller, W. Cofino, L. Cortez, Use of reference materials in accreditation systems for environmental laboratories, *TrAC's*, 1998, **17**, 241-248.
- ⁹⁶ B. de Guillebon, F. Pannier, F. Seby, D. Bennink, Ph. Quevauviller, Production and use of reference materials for environmental analyses: conclusions of a workshop, *TrAC's*, 2001, **20**, 160-166.
- ⁹⁷ Guide 33, Uses of certified reference materials, International Organization for Standardization, Second edition, Switzerland, 2000
- ⁹⁸ Guide 31, Reference materials – Contents of certificates and labels, International Organization for Standardization, Second edition, Switzerland, 2000
- ⁹⁹ Guide 32, Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials, first edition, Switzerland, 1997.
- ¹⁰⁰ Guide 33, Uses of certified reference materials, Second edition, Switzerland, 2000
- ¹⁰¹ Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers, International Organization for Standardization, Second edition, Switzerland, 2000
- ¹⁰² Guide 35, Certification of Reference Materials –General and Statistical Principles, International Organization for Standardization, Second edition, Switzerland, 2000
- ¹⁰³ <http://www.comar.bam.de>, COMAR "The international database for CRM"
- ¹⁰⁴ Eurachem Working Group, The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation and related topics, LGC, Teddington, UK, 1998
- ¹⁰⁵ Entidad Mexicana de Acreditación (EMA), Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, 2004 (<http://www.ema.org.mx>)
- ¹⁰⁶ M. T. J. Rodríguez Salazar, Evaluación de metodologías analíticas para la determinación de arsénico en muestras sólidas ambientales, Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, México, 2001
- ¹⁰⁷ A. Khan, F. Mahmood, S. Ahmed, M. Y. Khokhar, Removal of Cd ions by sol-gel silica doped with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol, *J.Sol-Gel Sci. Tech.*, 2003, **27**, 221-224.
- ¹⁰⁸ P. R. Danesi, Separation of metal species by supported liquid membranes, *Sep. Sci. Tech.*, 1984-85, **19**, 857.
- ¹⁰⁹ J. C. Aguilar Cordero, Extracción y transporte de cadmio(II) y plomo(II) mediante acarreadores selectivos en sistemas de membranas líquidas soportadas, Tesis de Doctorado, Facultad de Química, UNAM, México, 2001, pag. 74.

- ¹¹⁰ H. C. Visser, F. Jong, D. N. Reinhoudt, Kinetics of carrier-mediated alkali cation transport through supported liquid membranes: Effect of membrane solvent, co-transported anion and support, *J. Membr. Sci.*, 1995, **107**, 267-276.
- ¹¹¹ P. F. James, The gel to glass transition: chemical and microstructural evolution, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**, 93-114.
- ¹¹² A. Fidalgo, L. M. Ilharco, The defect structure of sol-gel derived silica/polytetrahydrofuran Ibrid films by FTIR, *J. Non-Cryst. Solids*, 2001, **283**, 144-154.
- ¹¹³ I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 2nd edn. Blackwell Scientific Publications, Oxford 1993. (ISBN 0-632-03583-8.)
- ¹¹⁴ R. Singh, S. N. Tandon, Extraction and separation of mercury(II) using triisobutylphosphine sulfide (TIBPS/Cyanex 471X) as an extractant and its application to industrial effluent, *Talanta*, 1997, **44**, 843-848.
- ¹¹⁵ R. Singh, A. R. Khwaja, B. Gupta, S. N. Tandon, Uptake and extraction chromatographic separation of mercury (II) by triisobutylphosphine sulfide (TIBPS) sorbed on silica gel and decontamination of mercury containing effluent, *Talanta*, 1999, **48**, 527-535.
- ¹¹⁶ J. Seneviratne, J. A. Cox, Sol-gel materials for the solid phase extraction of metals from aqueous solution, *Talanta*, 2000, **52**, 801-806.
- ¹¹⁷ M. L. Martínez-García, A. Carlosena, P. López-Mahía, S. Muniategui, D. Prada, Determination of mercury in estuarine sediments by flow injection-cold vapour atomic absorption spectrometry after microwave extraction, *Analisis*, 1999, **27**, 61-65.
- ¹¹⁸ R. L. Anderson, Practical statistics for analytical chemists, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
- ¹¹⁹ EURACHEM working group, The fitness for purpose of analytical methods, First internet version, 1998.
- ¹²⁰ T. Wickstrom, W. Luna, R Bye, *Analyst*, 1996, **121**, 201.
- ¹²¹ G. Ramis Ramos, M. C. García Alvarez-Coque, Editorial Síntesis, 2002, Madrid.