



Universidad de Oviedo

## **MÁSTER EN CIENCIAS ANALÍTICAS Y BIOANALÍTICAS**

### **Trabajo Fin de Máster**

**Aplicación de desorción a temperatura programada para  
la identificación de especies de mercurio  
en minerales y rocas.**

**Iván Santamaría Sastre**

**Julio 2016, Oviedo**



**M. Rosa Martínez Tarazona**, Investigadora Científica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR) de Oviedo.

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo, titulado **Aplicación de desorción a temperatura programada para la identificación de especies de mercurio en minerales y rocas**, ha sido realizado por el alumno **Iván Santamaría Sastre** bajo mi dirección, constituyendo su Trabajo Fin de Máster del Máster Internacional en Ciencias Analíticas y Bioanalíticas de la Universidad de Oviedo en el curso académico 2015-16, y cuya presentación autorizo.

Oviedo, 11 de Julio de 2016

Edo: M. Rosa Martínez Tarazona

VºBº  
José Ignacio García Alonso

## Agradecimientos

A mi tutora, M<sup>a</sup> Rosa Martínez Tarazona, por la paciencia, la ayuda prestada y por compartir conmigo sus conocimientos y su experiencia. Gracias por todo lo que me llevo de ella sin haberla visto perder la sonrisa en ningún momento.

A Jorge Ruiz Encinar, por su pasión en lo que hace y por su incansable trabajo para hacer cada día un poco mejor este Máster. Si no le hubiese conocido en el momento en el que lo hice, posiblemente mi camino hubiese seguido un rumbo muy diferente.

A mis compañeros de clase, de los que me llevo un puñado de amigos para el resto de la vida. Gracias por la ayuda, por el ánimo, por las alegrías que hemos tenido juntos... y mucha suerte con lo que os quede aún por delante.

A mis amigos de siempre, por estar ahí, contra viento y marea.

A mi pareja, Cova Sánchez, por estar presente en todos los momentos, tanto bueno como malos, por los que he pasado durante muchos años mostrándome su apoyo incondicional.

A mi padre y mi madre por la confianza, el sacrificio y por la libertad que me han dado toda mi vida. A ellos se lo debo más que a nadie. Gracias por lo que me habéis entregado y por ser quienes sois y, sobre todo, gracias por haber peleado sin rendiros en los momentos más complicados. A vosotros os lo debo todo.

# ÍNDICE

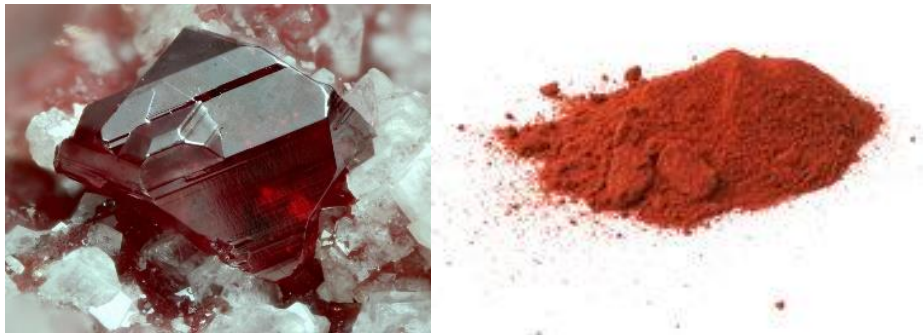
1 - INTRODUCCIÓN	Pág.1
1.1- Historia del mercurio	Pág.1
1.2- Toxicidad del mercurio y sus compuestos	Pág.3
1.3- Mercurio en el medio ambiente	Pág.5
1.4- Métodos de determinación e identificación de mercurio	Pág.7
1.4.1- Técnicas analíticas para la determinación de mercurio total	Pág.8
1.4.2- Técnicas analíticas para la identificación y determinación de especies de mercurio	Pág.9
1.4.2.1- Cromatografía de gases	Pág.10
1.4.2.2- Cromatografía líquida de alta resolución	Pág.11
1.4.2.3- Electroforesis capilar	Pág.11
1.4.2.4- Extracción química secuencial	Pág.11
1.4.2.5- Espectroscopía de absorción de rayos X	Pág.12
1.4.2.6- Desorción térmica programada	Pág.12
1.5- Desorción de mercurio a temperatura programada (Hg-TPD): dispositivo utilizado en este trabajo	Pág.14
1.6- Estado actual de desarrollo de la técnica Hg-TPD	Pág.19
2 - OBJETIVOS	Pág.23
3 - PARTE EXPERIMENTAL	Pág.25
3.1- Muestras utilizadas	Pág.25
3.2- Método de análisis de mercurio total en sólidos	Pág.26
3.3- Método de identificación de especies de mercurio en sólidos	Pág.27

3.4-	Método de preparación de matrices sólidas conteniendo sulfuros	Pág.28
3.5-	Tratamiento de los datos obtenidos	Pág.28
3.6-	Determinación de la incertidumbre en la identificación de picos en distintas matrices	Pág.30
4 -	RESULTADOS	Pág.31
4.1-	Contenido de mercurio total en las muestras utilizadas como matrices	Pág.31
4.2-	Identificación de especies de mercurio en las muestras utilizadas como matrices	Pág.32
4.3-	Influencia de la masa y la concentración en la identificación de HgS	Pág.38
4.4-	Influencia de la matriz en la identificación de HgS	Pág.41
5 -	CONCLUSIONES	Pág.43
6 -	BIBLIOGRAFÍA	Pág.45
	ANEXO I	Pág.I
	ANEXO II	Pág.V
	ANEXO III	Pág.VII

# 1- INTRODUCCIÓN

## 1.1- HISTORIA DEL MERCURIO

El mercurio y su mineral principal, el cinabrio, fueron conocidos y utilizados desde tiempos remotos. Pueblos como China, Egipto y Asiria conocían desde la antigüedad la existencia del cinabrio ( $\text{HgS}$ ) y su aplicación como pintura en forma de bermellón (polvo de cinabrio) (**Figura 1**).



**Figura 1:** Mineral de cinabrio ( $\text{HgS}$ ) y bermellón

Existen referencias que certifican que, en China, hacia el año 1200 a.C. se extraía mercurio en las minas de Kwichan. Los fenicios, 700 años antes de la era cristiana, lo utilizaban para extraer y purificar el oro mediante procedimientos que todavía se emplean en algunos países (**Figura 2**). En la India, existía la creencia de que el mercurio tenía propiedades afrodisiacas y como tal fue utilizado. Los Incas, ya conocían el cinabrio al que denominaban “llampi” y entre otros usos, lo utilizaron como pintura. El mercurio fue también empleado por los egipcios en la XVIII y XIX dinastía faraónica (1600 - 1500 años antes de J.C.), como lo prueba el hecho de haber encontrado mercurio líquido en una vasija funeraria de dicha época.

Traducciones recientes de clásicos taoístas, demuestran que los alquimistas chinos conocían bien el mercurio y sabían obtenerlo a partir del cinabrio, mineral que era apreciado porque consideraban que podía alargar la vida mejor que el oro. Los griegos y los romanos también utilizaron el cinabrio como pintura y

algunos de sus médicos, como Hipócrates, lo empleaban en forma de unguento, considerando que no era tóxico por vía dérmica.

Durante más de veinte siglos, el mercurio ha sido conocido y utilizado por diversas culturas a lo largo y ancho de todo el mundo. Sin embargo, su consumo mayoritario hasta finales del siglo XV fue la fabricación de pinturas.

En 1557, se produjo un elevado aumento del consumo de mercurio a gran escala, cuando Bartolomé Medina desarrolla un método llamado “Beneficio del Patio” para la purificación de la plata por amalgamación en frío de sus minerales en lugar de fundirlos directamente. No fue hasta un siglo después cuando se inventaron el barómetro de mercurio (Torricelli, 1643) y el termómetro de mercurio (Fahrenheit, 1714) [1].



*Figura 2: Amalgama de Au y Hg en minería artesanal*

La historia del mercurio en España está íntimamente relacionada con la comarca de Almadén (Ciudad Real), donde se localizan los mayores yacimientos de cinabrio que se conocen. Estos yacimientos tuvieron una elevada importancia durante los siglos XVI y XVII cuando el mercurio era empleado para elaborar amalgamas de los minerales de Au y Pt hallados en América. Durante siglos el cinabrio extraído en Almadén ha suministrado la mayor parte del mercurio consumido en el mundo, pero actualmente la mina no tiene actividad extractiva.

La preocupación actual por los riesgos para la salud que conlleva el empleo de mercurio, la disponibilidad de sustitutos de este elemento y las leyes impuestas cada vez más estrictas hacen que muchos de los usos del mercurio estén desapareciendo [2] [3] [4]. La tendencia actual apunta a que su consumo seguirá disminuyendo a excepción de la minería artesanal de oro y plata, difícil de erradicar, y la utilización en la producción de monómeros de cloruro de vinilo. Según el UNEP (United Nations Environmental Programme), ambas actividades suponen el 45% de la demanda global de este metal (Figura 3).

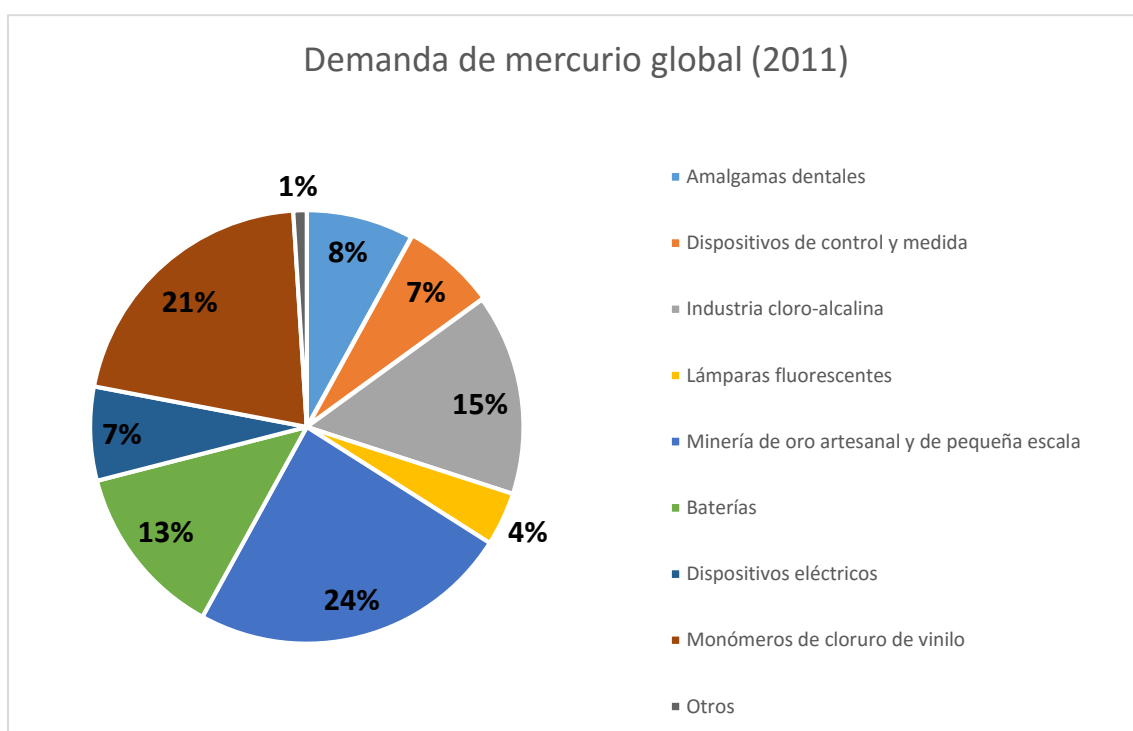


Figura 3: Demanda global de mercurio [2]

## 1.2- TOXICIDAD DEL MERCURIO Y SUS COMPUESTOS

El mercurio y sus compuestos poseen una elevada toxicidad, lo que se ve agravado por su persistencia en el medio ambiente y el hecho de que se bioacumulen y biomagnifiquen en los seres vivos. El mercurio puede originar graves daños en la salud humana, y muy especialmente en el feto y niños en desarrollo. La exposición al mercurio puede ser mortal por inhalación ya que un 80% del mercurio inhalado pasa a la sangre a través de los pulmones, pero además también es perjudicial por absorción cutánea.



La toxicidad de este elemento depende de su forma química, por lo tanto, los síntomas padecidos en caso de intoxicación varían según se trate de una exposición a mercurio elemental, a los compuestos inorgánicos de mercurio o a los compuestos orgánicos. El mercurio en su forma elemental y sus compuestos orgánicos son las especies consideradas más preocupantes desde el punto de vista toxicológico [5]. Uno de los compuestos orgánicos más tóxicos es el metilmercurio, compuesto neurotóxico que provoca daños cerebrales [6]. También afecta al sistema cardiovascular y puede causar lesiones neurológicas, con síntomas como convulsiones, pérdida de visión, pérdida de audición o retraso mental en niños. Los compuestos orgánicos de mercurio, y en especial el metilmercurio, pueden penetrar a través de las membranas celulares y reaccionar con las proteínas, aminoácidos y ácidos nucleicos dentro de las células [7].

La principal fuente de mercurio para los humanos es la dieta. El mercurio entra en la cadena alimentaria generalmente a partir de productos agrícolas y del pescado. El camino habitual de ingesta de mercurio se produce a través del metilmercurio. Este compuesto se acumula en los seres vivos, fundamentalmente en los peces de mayor tamaño, que finalmente llegan a los humanos como alimentos.

Durante la década de 1950, se produjeron en varios lugares de Japón brotes de intoxicación por metilmercurio debido a las descargas industriales de mercurio en los ríos y aguas costeras. Los casos más conocidos fueron en Minamata y Niigata. En Minamata, más de 600 personas murieron a causa de lo que se conoció como la enfermedad de Minamata y muchos quedaron con secuelas irreversibles [8]. En 22 casos documentados, las mujeres embarazadas que consumieron pescado contaminado no mostraron síntomas importantes, pero dieron a luz a niños con graves discapacidades de desarrollo. En 1968, se anunció oficialmente que la causa de la enfermedad de Minamata era la ingestión de pescado y de marisco contaminado con mercurio, que procedía de los vertidos de una empresa petroquímica. La ciudad de Minamata está altamente sensibilizada para llamar la atención en recuerdo a este desastre (Figura 4), y entre otros eventos, ha sido la sede de la Convención sobre el Mercurio

celebrada en el año 2013 por las Naciones Unidas (UNEP), en la que 140 países acordaron el programa de prevención de las emisiones de mercurio.



*Figura 4: Monumento en memoria de las víctimas del accidente de Minamata*

### **1.3- MERCURIO EN EL MEDIO AMBIENTE**

El mercurio se presenta en todas las capas o subsistemas del medio ambiente. La presencia de mercurio se da tanto en la atmósfera como en la geosfera, hidrosfera o biosfera (Figura 5). La cantidad total de este elemento se ha mantenido invariable desde la formación del planeta. La distribución del mercurio no se produce de manera homogénea ni uniforme, sino que depende de diversos factores. Su movilidad, concentración, transformación y acumulación en una determinada capa o subsistema depende del pH, la temperatura, la actividad microbiana y antropogénica o la existencia de componentes orgánicos.

El mercurio da lugar a un ciclo biogeoquímico conformado por todos los factores mencionados:

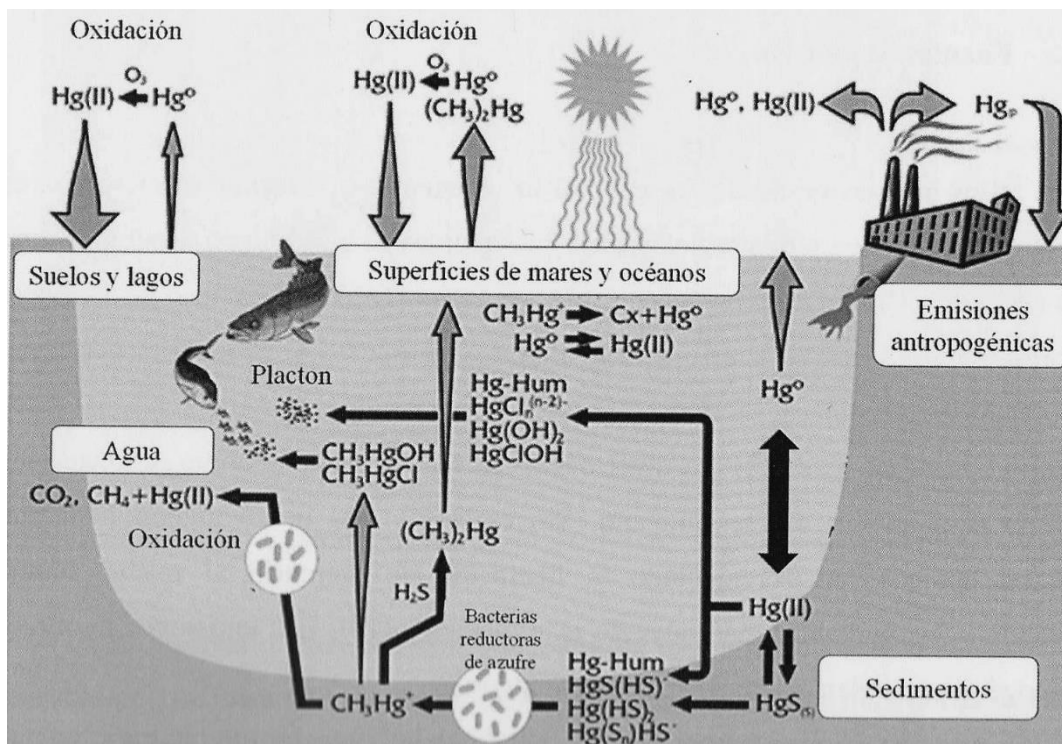


Figura 5: Ciclo biogeoquímico del mercurio [9]

En función de las propiedades de las especies de mercurio que conforman el ciclo biogeoquímico, éstas pueden clasificarse en tres grupos [10] que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Clasificación de las especies de mercurio en el ciclo biogeoquímico

Compuestos volátiles	Especies reactivas	Especies no reactivas
<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\text{Hg}^{\circ}</math></li> <li>- <math>(\text{CH}_3)_2\text{Hg}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\text{Hg}^{2+}</math></li> <li>- <math>\text{HgX}_2</math>, <math>\text{HgX}_3^-</math>, <math>\text{HgX}_4^{2-}</math> (X: <math>\text{OH}^-</math>, <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{Br}^-</math>)</li> <li>- <math>\text{HgO}</math></li> <li>- Complejos de <math>\text{Hg}^{2+}</math></li> <li>- Metilmercurio: <math>\text{CH}_3\text{HgOH}</math>, <math>\text{CH}_3\text{Hg}^+</math>, <math>\text{CH}_3\text{HgCl}</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>\text{Hg(CN)}_2</math></li> <li>- <math>\text{HgS}</math></li> <li>- <math>\text{Hg}^{2+}</math> unido a S o en la materia húmica.</li> </ul>

## 1.4- MÉTODOS DE DETERMINACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE MERCURIO

La tendencia a la adsorción superficial, la permeabilidad por las superficies plásticas y la elevada volatilidad que presentan el mercurio y algunas de sus especies hacen que el muestreo, así como la preparación y conservación de la muestra sean procesos críticos en los métodos para la determinación de mercurio.

Cuando se trata de muestras sólidas se recurre tradicionalmente a procesos que implican la disolución de las mismas, aunque en la actualidad, existen métodos bien desarrollados, para la determinación de mercurio total, directamente sobre la muestra sólida.

Los métodos en los cuales la muestra se disuelve implican en muchas ocasiones la necesidad de emplear uno o más agentes oxidantes que actúan en un medio ácido. La muestra es sometida a una digestión en un recipiente cerrado y con calentamiento [11] [12] [13]. Una de las limitaciones de la digestión está en conseguir la disolución completa, que en algunos casos como los de muestras de suelos o sedimentos requiere de una digestión ácida incluyendo HF para extraer totalmente el Hg de la matriz inorgánica [14], pero, además, dadas las características de los compuestos de mercurio, durante estos procesos pueden producirse pérdidas por volatilización, adsorción, etc.

En los métodos de análisis realizados directamente sobre la muestra sólida suele ser necesaria una combustión o una pirólisis de la matriz, procesos que se llevan a cabo en condiciones oxidantes o reductoras.

Dado que en la mayoría de las muestras las concentraciones de mercurio son, del orden de trazas, salvo que se disponga de detectores de elevada sensibilidad, tanto si la muestra necesita estar disuelta como si se analiza directamente el sólido, es necesario llevar a cabo un proceso de pre-concentración. Para ello suelen emplearse dos métodos:

Extracción líquido-líquido (LLE: Liquid-Liquid Extraction)

Extracción en fase sólida (SPE: Solid Phase Extraction)

La extracción líquido-líquido es también conocida como extracción con disolventes. En la extracción líquido-líquido se extrae el soluto, en nuestro caso

el mercurio, del seno de un líquido *A* poniéndolo en contacto con otro líquido *B*, inmisible o parcialmente miscible en *A* y que presenta mayor afinidad por el soluto, haciendo que éste pase del seno del líquido *A* al seno del líquido *B*. Con esta operación se puede concentrar un analito o separarlo de una matriz compleja o con interferentes.

La extracción en fase sólida es el método más comúnmente utilizado para el mercurio debido a su simplicidad y mínimo consumo de disolventes orgánicos. El mercurio es inmovilizado física o químicamente sobre diferentes sorbentes sólidos, que pueden contener distintos ligandos. Por lo general, se trata de materiales impregnados con azufre, debido a su elevada afinidad y selectividad por el mercurio, o con metales nobles en los que amalgama. Los más empleados, son el oro, la plata o el paladio, que se utilizan para la retención y pre-concentración del mercurio en fase de vapor. Estos últimos tienen además la ventaja de que son regenerables.

#### ***1.4.1- Técnicas analíticas para la determinación de mercurio total***

Actualmente la técnica más extendida para la determinación de mercurio total en una muestra es la espectroscopía de absorción atómica con generación de vapor frío (*CV-AAS: Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy*). Pero, además, otra técnica que va ganando protagonismo y que presenta una mayor sensibilidad que CV-AAS es la espectroscopía de fluorescencia atómica con generación de vapor frío (*CV-AFS: Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy*)

Tanto en CV-AAS como en CV-AFS es necesario que todo el mercurio presente en la muestra se haga llegar al sistema en forma de  $\text{Hg}^0_{(g)}$  para que pueda ser detectado. El mercurio elemental ( $\text{Hg}^0_{(g)}$ ) se genera por reducción y evaporación de las especies de mercurio que están presentes en la muestra sólida o líquida. Este  $\text{Hg}^0_{(g)}$  es arrastrado por una corriente de gas hasta la celda de detección de absorción (CV-AAS) o fluorescencia atómica (CV-AFS).

Técnicas como la activación neutrónica (*NAA: Neutron Activation Analysis*), que es un método no destructivo, muy adecuado para la determinación directa de mercurio en sólidos, presenta el inconveniente de la accesibilidad al reactor nuclear. Otras técnicas como la espectrometría de absorción atómica en horno

de grafito (*GF-AAS: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) o la espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (*ICP-MS: Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry*), aunque pueden ser utilizadas con buenos resultados, conllevan mayores problemas analíticos fundamentalmente asociados a efectos de memoria.

El análisis por dilución isotópica (*ID: Isotopic Dilution*) en un equipo de espectrometría de masas (*ID ICP-MS*) es un método especialmente preciso, sensible y libre de interferencias. Su diferencia con los métodos analíticos tradicionales, que se basan en la medida de la intensidad de la señal, está en que la dilución isotópica utiliza relaciones entre señales de dos isótopos estables. Se fundamenta en la medida de la relación de isótopos de un mismo elemento en una muestra donde la composición se modifica añadiendo una cantidad conocida de una especie enriquecida isotópicamente. Para ello se mide la relación del isótopo añadido respecto a la relación isotópica natural por ICP-MS [19]. Se considera un método de estandarización interna, donde el estándar (parte del analito enriquecida isotópicamente) es añadido directamente a la muestra [20].

#### **1.4.2- Técnicas analíticas para la identificación y determinación de especies de mercurio**

Actualmente existen métodos bien establecidos para la identificación de compuestos orgánicos como metilmercurio o dimetilmercurio, que además permiten la determinación de cada una de las especies identificadas. Sin embargo, los métodos disponibles para las especies inorgánicas presentan algunas limitaciones y por lo general, se identifican en su conjunto como mercurio inorgánico, diferenciándose de las de mercurio orgánico. Esta identificación se puede realizar sin mayores impedimentos en muestras líquidas, pero se presentan mayores dificultades en la identificación de especies de mercurio en sólidos.

Además de los problemas analíticos que surgen al identificar distintas especies de un elemento en concentraciones del orden de las trazas, una de las mayores limitaciones en la especiación de mercurio es la falta de materiales de referencia



certificados (CRM: Certified Reference Material). Todavía no se dispone de muestras de CRMs de especies inorgánicas de mercurio y sólo de un pequeño número de compuestos con metilmercurio [15].

Los métodos más comunes para la especiación de mercurio incluyendo los de líquidos y sólidos se han resumido en la **Tabla 2** donde se han clasificado en dos grupos: i) Métodos para muestras líquidas. ii) Métodos para muestras sólidas.

**Tabla 2:** *Métodos para la identificación de especies de mercurio.*

<b>Métodos para muestras líquidas</b>	<b>Métodos para muestras sólidas</b>
Cromatografía de gases	Extracción selectiva
Cromatografía líquida	Desorción térmica programada
Electroforesis capilar	XANES-EXAFS

Generalmente los métodos para muestras líquidas se basan en acoplar una técnica de separación como HPLC, GC, etc. a un detector de alta sensibilidad como los descritos de AAS, AFS o incluso ICP-MS. Las ventajas e inconvenientes de los más utilizados se describen a continuación.

#### **1.4.2.1- Cromatografía de gases (GC- Gas Chromatography)**

La cromatografía de gases es una técnica muy utilizada para la separación de especies de Hg orgánicas y e inorgánicas (estas últimas generalmente designadas como Hg<sup>2+</sup>), gracias a su alta eficiencia de separación y la posibilidad de acoplarse con facilidad a métodos de pre-concentración. Permite la identificación de especies que puedan volatilizarse y separarse selectivamente mediante desorción de estas especies de las fases estacionarias de columnas donde hayan sido previamente adsorbidas [16]. Cada compuesto de mercurio presenta una temperatura de desorción característica, permitiendo la aplicación de una rampa de temperatura para volatilizar una de las especies retenidas mientras el resto, con mayores temperaturas de desorción, permanecen en la fase estacionaria. Mediante la aplicación de esta rampa se consigue la desorción selectiva de especies permitiendo su identificación de manera separada.

La inyección directa de mercurio iónico supone un problema en esta técnica ya que estas especies pueden deteriorar el rendimiento de la columna

cromatográfica. Para evitar este problema, generalmente son transformadas en especies de mercurio no polares por derivatización antes de ser inyectadas en la columna.

#### **1.4.2.2- Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC – High Performance Liquid Chromatography)**

La cromatografía líquida se emplea para la separación de compuestos orgánicos de mercurio o para la preconcentración previa a una GC en la especiación en muestras líquidas. En este tipo de cromatografía no es necesario derivatizar los compuestos iónicos, lo que hace que el procedimiento analítico se simplifique.

La principal ventaja del HPLC es la posibilidad de separar de forma simultánea un alto número de compuestos orgánicos de mercurio. Esta técnica puede ser acoplada a detectores espectrofotométricos como AAS o ICP-MS. Sin embargo, es común que aparezcan interferencias debido a la baja eficiencia de acoplamiento entre la columna donde se lleva a cabo la separación y el detector, por lo que se hace necesario emplear post-columnas de derivatización que transforman el  $\text{Hg}^{2+}$  en  $\text{Hg}^0$  [17].

Es una técnica empleada para la optimización de pre-tratamientos y en validaciones de otros métodos de especiación. Los resultados analíticos obtenidos son de gran precisión.

#### **1.4.2.3- Electroforesis capilar (CE – Capillary Electrophoresis)**

La electroforesis capilar, que también se emplea para la especiación en muestras líquidas, presenta algunas ventajas en los análisis de especiación de mercurio respecto a GC y HPLC en cuanto a la velocidad de separación, eficiencia, resolución y volumen de muestra necesaria. Se emplea generalmente con un sistema de detección UV-Vis, como AAS o AFS [18].

#### **1.4.2.4- Extracción química secuencial (SCE - Sequential Chemical Extraction)**

La extracción química secuencial se emplea para la disolución selectiva de distintas especies de mercurio presentes en un sólido. Mediante este método es posible llevar a cabo la separación las especies de mercurio en función de su diferente solubilidad en distintos disolventes empleados de forma secuencial.



Los disolventes deben elegirse en función de las especies que se deseen extraer. Sin embargo, actualmente no existe consenso acerca de los disolventes a emplear ni los procedimientos de extracción.

Los principales inconvenientes de esta técnica son la baja selectividad, debido a que la extracción total de cada fracción depende del tiempo; y el gran número de fuentes de incertidumbre, errores y contaminaciones que pueden producirse [21].

#### **1.4.2.5- Espectroscopía de absorción de rayos X**

La espectroscopía de absorción de Rayos X es una técnica directa para identificar especies de mercurio presentes en una muestra sólida. Estas técnicas se basan en la absorción de radiación de los átomos en función de los átomos vecinos de su entorno, permitiendo obtener espectros característicos de cada compuesto [22] [23].

La principal desventaja que presenta la espectroscopía de absorción de rayos X es su límite de detección, resultando útil solamente en muestras con concentraciones relativamente altas de especies de mercurio en comparación con otras técnicas. También es posible que la identificación de algunos compuestos no se lleve a cabo adecuadamente debido a que los espectros de especies distintas pueden ser muy similares [9].

#### **1.4.2.6- Desorción térmica programada (TPD)**

La desorción térmica programada es una técnica que se ha venido desarrollando y empleando progresivamente para la especiación de mercurio en sólidos. La desorción por calentamiento de mercurio de un sólido ha sido tradicionalmente la técnica utilizada para la determinación de mercurio total en minerales, pero en las últimas décadas esta técnica se ha empleado también para en el análisis de compuestos de mercurio en muestras tales como suelos contaminados, residuos, sedimentos, sorbentes de hierro, carbones activos, etc. La identificación de las especies de mercurio por este método requiere de un seguimiento de la desorción de especies de mercurio a distintas temperaturas, basándose en el hecho de que cada especie desorbe a una temperatura determinada.

Los dispositivos en los que se lleva a cabo la desorción a temperatura programada (Hg-TPD) son muy diversos, pero todos cuentan con una unidad de

calentamiento, donde las especies de mercurio se desorben de la muestra a temperatura controlada, unidad que se encuentra acoplada a equipos de detección de mercurio total como AAS, AFS, o incluso ICP-MS.

Para la identificación de especies de mercurio por Hg-TPD se emplean como muestras de referencia de compuestos puros de mercurio. Cada especie de mercurio posee una temperatura característica de desorción, permitiendo realizar la identificación de las especies de mercurio en la muestra problema por comparación con los compuestos de referencia [24].

Entre las principales ventajas de esta técnica está el hecho de que es un método rápido y directo para la que no es necesario consumir reactivos. Los límites de detección alcanzados son bajos, y permite llevar a cabo análisis de una gran variedad de muestras y especies de mercurio. Estas ventajas son comunes a las de la espectroscopía de absorción de rayos X, pero en este último caso se necesita de un equipo no accesible a la mayoría de los laboratorios, mientras que la desorción puede llevarse a cabo en equipos sencillos.

Pese a estas ventajas, en su actual estado de desarrollo, la técnica Hg-TPD todavía cuenta con algunas limitaciones que deberán resolverse:

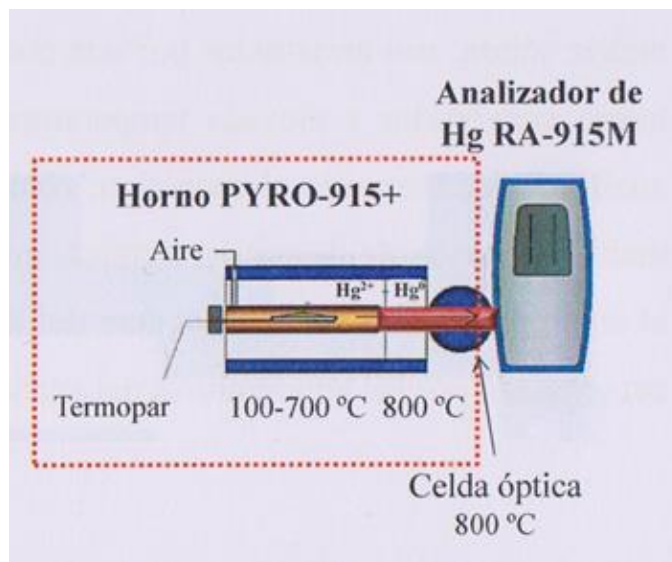
Selectividad: en algunos casos la superposición de picos impide la correcta identificación de especies.

Interferencias: cualquier especie que se desorba durante el calentamiento de la muestra junto con el mercurio y que pueda interferir en la medida del detector que se esté utilizando (compuestos de azufre, compuestos orgánicos, etc.) puede producir una interferencia. Este tipo de interferencias pueden ser comunes en carbones y materiales de carbono ocasionando errores e incertidumbre que impiden el análisis de muestras de carbón o algunas muestras ricas en materia carbonosa.

Falta de reproducibilidad: Dado que el método no ha sido normalizado y se utilizan distintos equipos y detectores en condiciones muy variadas, la base de datos de patrones no ha sido normalizada y los usuarios de cada equipo identifican sus propias muestras de referencia en sus condiciones particulares y con su propia base de datos de compuestos de referencia.

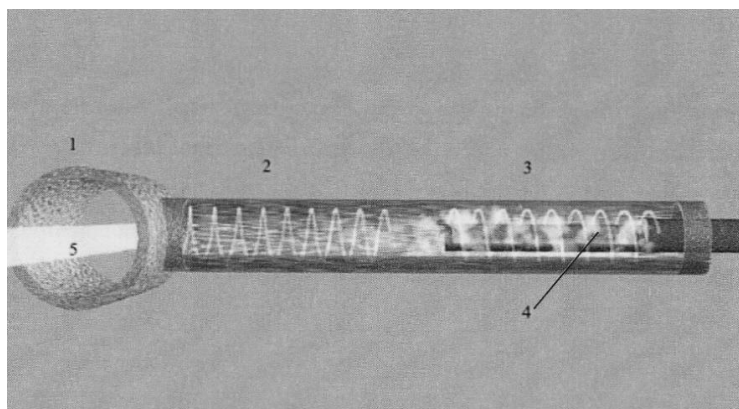
### 1.5- DESORCIÓN DE MERCURIO A TEMPERATURA PROGRAMADA (Hg-TPD): DISPOSITIVO UTILIZADO EN ESTE TRABAJO

En este trabajo se utilizó un dispositivo para llevar a cabo la desorción a temperatura programada que fue desarrollado y optimizado en un estudio previo [1]. El dispositivo consta de un equipo comercial de análisis de mercurio total, que se describe en la (Figura 6), y que se modificó posteriormente incorporando un horno para llevar a cabo la desorción en atmósfera inerte.



*Figura 6: Dispositivo de desorción térmica programada*

El dispositivo comercial, desarrollado por la empresa Ohio Lumex, cuenta con un horno (PYRO-915+) acoplado a un analizador de mercurio de AA con efecto Zeeman (RA – 915M). El horno tiene dos zonas (Figura 7), en la primera zona es posible programar la temperatura entre 100°C y 700°C. En esta es donde ocurre la desorción de las especies de mercurio desde la muestra, que se introduce en una navetilla de cuarzo.



**Figura 7:** Esquema del módulo PYRO-915+. (1) Celda analítica, (2) Segunda cámara del atomizador, (3) Primera cámara del atomizador, (4) Navecilla portamuestras (5) haz de luz procedente del analizador.

Para realizar la Hg-TPD, a la navecilla portamuestras se le ha incorporado un termopar que permite el control exacto de la temperatura (Figura 8). Este termopar se sitúa cerca de la muestra, de manera que puede llevarse a cabo un registro de la temperatura de forma exacta en cada instante de la desorción. La navecilla se introduce manualmente dentro del horno a través del orificio frontal de entrada del mismo, que está equipado con un sistema de cerrado y sujeción.

La segunda zona consiste en un horno convertidor catalítico en el que tiene lugar la reducción de las especies oxidadas de mercurio a mercurio elemental  $\text{Hg}^0_{(g)}$ . Este segundo horno opera a una temperatura constante de  $800^{\circ}\text{C}$  asegurando la eficiencia completa de la reacción. La celda óptica se mantiene también a  $800^{\circ}\text{C}$ . Este  $\text{Hg}^0$  es transportado a lo largo del sistema empleando aire como gas portador con un flujo de 1L/min.

El horno dispone de ocho rampas fijas de calentamiento diseñadas para el análisis de mercurio total. Dispone también de tres modos libres donde es posible programar rampas en 4 pasos. La programación de la rampa en estos modos libres es limitada y el tiempo de análisis máximo es de 900s.

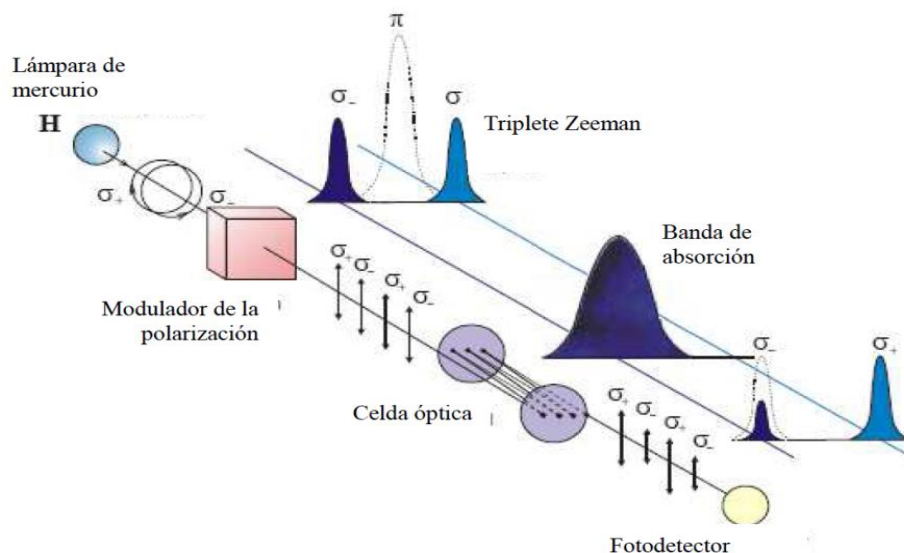


*Figura 8: Navecilla portamuestras modificada*

El analizador de mercurio (RA-915M), permite la cuantificación del mercurio elemental que se volatiliza de la muestra sólida. Como ya se ha mencionado, el método de análisis se basa en la espectrometría de absorción atómica diferencial de Zeeman empleando luz polarizada con alta frecuencia de modulación (ZAAS-HFM) (Figura 9). La lámpara de mercurio está situada bajo la acción de un campo magnético permanente (H). La línea de resonancia del mercurio ( $\lambda=254\text{nm}$ ) se divide en tres componentes de Zeeman polarizadas ( $\pi$ ,  $\sigma^-$  y  $\sigma^+$ ). Al propagarse la radiación en la dirección del campo magnético, un fotodetector capta únicamente la radiación de las componentes  $\sigma$ . Una de ellas está dentro del perfil de las líneas de absorción del mercurio ( $\sigma^-$ ) mientras la otra ( $\sigma^+$ ) se sitúa fuera.

Cuando no hay mercurio en la celda, no hay diferencia entre las intensidades de la radiación de las componentes  $\sigma$ . Sin embargo, cuando los átomos de mercurio están presentes en la celda, la diferencia entre las intensidades de las componentes  $\sigma$  se incrementa a medida que aumenta la concentración de vapor de mercurio. Las componentes  $\sigma$  se separan con el modulador de polarización. Las interferencias que se pueden dar no afectan a las lecturas del analizador, ya que lo que se detecta es la diferencia de intensidad de estas componentes  $\sigma$ .

Este equipo comercial permite trabajar con concentraciones de hasta  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  con una precisión del 20%. Los límites de detección para el análisis total de mercurio pueden llegar hasta  $0,5 \text{ ng}/\text{g}$ .



**Figura 9:** Principio de operación del analizador por absorción atómica diferencial de Zeeman

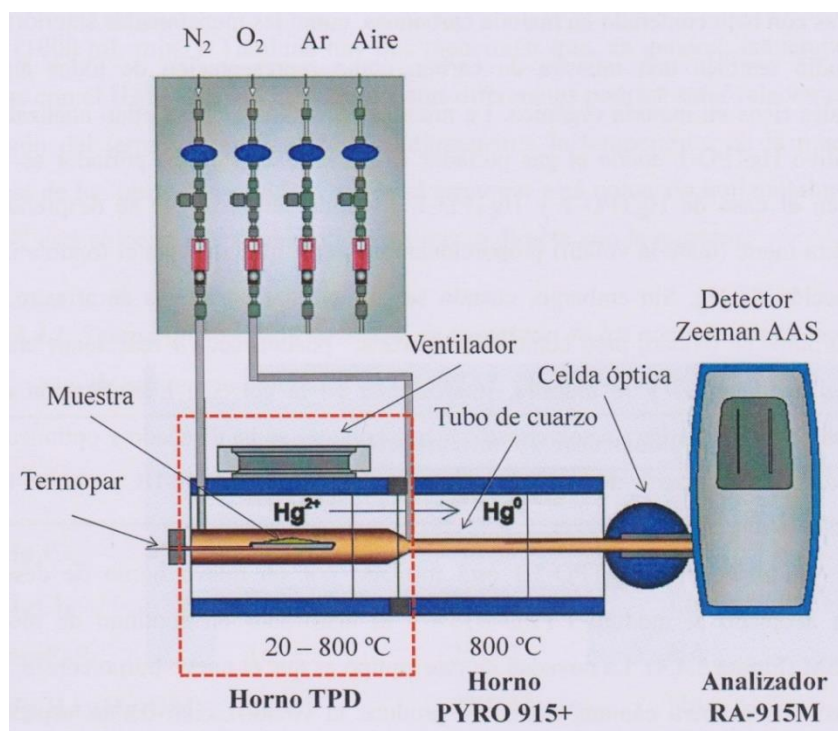
Para el registro y procesamiento de datos el equipo trabaja asistido por dos softwares: PrubSE y RAPID. El primero de ellos, controla el flujo de gases portadores al horno mediante un medidor de flujo másico. En el software se muestra el caudal flujo del gas portador frente al tiempo de análisis. Adicionalmente, para llevar a cabo el análisis Hg-TPD, se ha incluido en el software el registro de una nueva variable que recoge la temperatura dada por el termopar acoplado a la navicilla de cuarzo. Así es posible registrar durante todo el análisis la temperatura a la que se encuentra la muestra.

El segundo software, RAPID, registra y muestra los datos de la señal de absorción de mercurio frente al tiempo de análisis. Este software puede también calcular la concentración de mercurio mediante una recta de calibrado a partir del peso introducido de la muestra (mg) y el área de pico de desorción. Los datos obtenidos en estos softwares pueden ser exportados a una hoja de datos donde se podrá representar la señal obtenida en el detector frente a la temperatura de la muestra [9].

El equipo que se acaba de describir permite analizar con elevada exactitud y precisión el contenido total de mercurio dado que, en la primera zona del horno, en las condiciones descritas y en una atmósfera de aire se puede conseguir la descomposición de la muestra, y en el segundo la reducción a Hg<sup>0</sup> que finalmente es detectado. Sin embargo, la desorción a temperatura programada



para llevar a cabo la identificación de especies de mercurio se hace en una atmósfera inerte con lo que se consigue la desorción de mercurio sin que tengan lugar procesos de oxidación de la muestra. En algunas muestras particulares (como los carbones), que pueden pirolizarse en atmósfera inerte, pueden desprenderse hidrocarburos (denominados generalmente volátiles), que pueden dar una señal que aumenta el fondo y que dificulta la detección de Hg. Esto no se produce en una atmósfera oxidante en la que los hidrocarburos se oxidan, pero en la que pueden ocurrir reacciones entre las especies de mercurio y la muestra, dificultando o interfiriendo en la correcta identificación de las especies de mercurio. Para solventar este inconveniente se modificó el diseño del dispositivo de Hg-TPD, añadiendo un nuevo horno de manera que en ambos pueda trabajarse en distintas atmosferas (**Figura 10**).



**Figura 10:** Dispositivo de desorción térmica programada para especiación en muestras ricas en materia orgánica.

En el primero de los hornos se volatilizan las especies de mercurio en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> (o Ar). Este primer horno está acoplado a un segundo a través de una cámara intermedia que permite la conexión entre ambos evitando la condensación de mercurio en zonas frías. El equipo posee un tubo interno de cuarzo que abarca ambos hornos. La temperatura de ambas cámaras puede ser

controlada independientemente pudiéndose optimizar la rampa de calentamiento y la transferencia de calor entre los hornos. Además, se ha añadido una entrada para gases portadores en el módulo PYRO-915+, por donde se introduce O<sub>2</sub>. Con la introducción de una corriente de O<sub>2</sub> se asegura la descomposición total de la materia volátil en muestras con elevado contenido en materia carbonosa.

## **1.6- ESTADO ACTUAL DE DESARROLLO DE LA TÉCNICA Hg-TPD**

Aunque los resultados encontrados hasta el momento en la identificación de especies de mercurio en distintos tipos de muestras por Hg-TPD han sido muy prometedores, todavía quedan muchas cuestiones por resolver para que pueda considerarse reproducible y pueda llegar a disponerse de una base de datos de temperaturas de desorción, para distintos compuestos de mercurio, que sea generalizable.

El hecho de no contar con unas condiciones de trabajo normalizadas dificulta la posibilidad de comparar resultados de diferentes estudios. No existe consenso en las condiciones de medida a utilizar. Variables tales como el caudal de gases, la atmósfera de desorción, la rampa de temperatura, la influencia de las interferencias que pueden producirse en cada uno de los tipos de detección de mercurio, o los efectos de matriz, son variables del método analítico que no han sido generalizadas por lo que, aunque dentro de límites controlables, la identificación de los picos de desorción no es todavía indistinguible. Para ilustrar estas diferencias, en la **Tabla 3** se muestran las temperaturas de desorción características para compuestos puros, encontradas en trabajos realizados en distintas condiciones. Por ello se hace necesario llegar a fijar y normalizar las condiciones analíticas que permitan que los análisis realizados no solo sean repetitivos sino también reproducibles en cualquiera de los equipos utilizados.



**Tabla 3 (a):** *Temperaturas de desorción de compuestos de mercurio en diferentes matrices sólidas y condiciones experimentales.*

<b>Especie</b>	<b>T<sup>a</sup> de desorción (°C)</b>	<b>Matriz sólida</b>	<b>Rampa de T<sup>a</sup></b>	<b>Gas portador</b>	<b>Detector</b>	
HgBr <sub>2</sub>	110	Carbón	10 °C/min	Ar (250 mL/min)	AFS [35]	
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	160	Suelo	10 °C/min	N <sub>2</sub> (100 mL/min)	AAS [28]	
	80-130	Carbón	10 °C/min	Ar (250 mL/min)	AFS [35]	
	225-350	Polvo de fósforos	33 °C/min	N <sub>2</sub> (200 mL/min)	AAS [25]	
	190	—	5 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	CVAAS [29]	
	131-227	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	Hg CEMS [33]	
	148-240	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (400 mL/min)	Zeeman [34]	
	148-240	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (400 mL/min)	AAS [26]	
HgCl <sub>2</sub>	263	Suelo	10 °C/min	N <sub>2</sub> (100 mL/min)	AAS [28]	
	120	Carbón	10 °C/min	Ar (250 mL/min)	AFS [35]	
	120	Ceniza volante	50 °C/min	Ar (1000mL/min)	ICP-MS [36]	
	130	Partículas del aire	50 °C/min	Ar (1000mL/min)	ICP-MS [37]	
	275	Polvo de fósforos	33 °C/min	N <sub>2</sub> (200 mL/min)	AAS [26]	
	120	Ceniza volante	50 °C/min	Ar (1000 mL/min)	[31]	
	100-220	Arena	30 °C/min	Ar (500 mL/min)	AAS [32]	
	145	—	5 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	CVAAS [30]	
	212	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (400 mL/min)	Zeeman [35]	
	210	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	Hg CEMS [34]	
	212	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (400 mL/min)	AAS [27]	
	Hg-HA	260-350	Arena	30 °C/min	Ar (500 mL/min)	AAS [32]
	(Hg-OM)	100-240	Óxido de aluminio	—	Air	AAS [25]
HgS negro	250	Arena de cuarzo	10 °C/min	N <sub>2</sub> (250 mL/min)	AAS [28]	
	205-245	Carbón	10 °C/min	Ar (250 mL/min)	AFS [36]	
	216-256	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	Hg CEMS [34]	
	250	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (400 mL/min)	Zeeman [35]	
	180-350	Sílice	—	He	[33]	

**Tabla 3 (b):** Temperaturas de desorción de compuestos de mercurio en diferentes matrices sólidas y condiciones experimentales.

<b>Especie</b>	<b>T<sup>a</sup> de desorción</b>	<b>Matriz sólida</b>	<b>Rampa de T<sup>a</sup></b>	<b>Gas portador</b>	<b>Detector</b>
HgS rojo	350	Arena de cuarzo	10 °C/min	N <sub>2</sub> (250 mL/min)	AAS [25]
	350	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (400 mL/min)	Zeeman [35]
	310	Carbón	10 °C/min	Ar (250 mL/min)	AFS [36]
	250-430	Arena	30 °C/min	Ar (500 mL/min)	AAS [32]
	350	Ceniza volante	50 °C/min	Ar (1000 mL/min)	[31]
	350	Ceniza volante	50 °C/min	Ar (1000mL/min)	ICP-MS [37]
		Partículas del aire	50 °C/min	Ar (1000mL/min)	ICP-MS [37]
	250-400	Sílice	—	He	[33]
	290	—	5 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	CVAAS [30]
	351	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	Hg CEMS [34]
	350	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (400 mL/min)	AAS [27]
HgO	300	Suelo	10°C/min	N <sub>2</sub> (100 mL/min)	AAS [29]
	400	Polvo de fósforos	33 °C/min	N <sub>2</sub> (200 mL/min)	AAS [26]
	500	Ceniza volante	50 °C/min	Ar (1000mL/min)	ICP-MS [37]
	440	Partículas del aire	50 °C/min	Ar (1000mL/min)	ICP-MS [37]
	505	Carbón	10 °C/min	Ar (250 mL/min)	AFS [36]
	325	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (400 mL/min)	Zeeman [35]
	500	Ceniza volante	50 °C/min	Ar (1000 mL/min)	[31]
	527	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	Hg CEMS [34]
	540	—	5 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	CVAAS [30]
	200-380	Sílice	—	He	[33]
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	145-225	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (400 mL/min)	AAS [27]
	323	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	Hg CEMS [34]
	280	Carbón	10 °C/min	Ar (250 mL/min)	AFS [36]

**Tabla 3 (c):** *Temperaturas de desorción de compuestos de mercurio en diferentes matrices sólidas y condiciones experimentales.*

<b>Especie</b>	<b>T<sup>a</sup> de desorción</b>	<b>Matriz sólida</b>	<b>Rampa de T<sup>a</sup></b>	<b>Gas portador</b>	<b>Detector</b>
HgSO <sub>4</sub>	400	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (400 mL/min)	AAS [27]
	580	Sílice	—	He	[33]
	540	Carbón	10 °C/min	Ar (250 mL/min)	AFS [36]
	400	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (400 mL/min)	Zeeman [35]
	567	Yeso	10 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	Hg CEMS [34]
	580	—	5 °C/min	N <sub>2</sub> (2000 mL/min)	CVAAS [30]

Estas diferencias, unidas a la variedad de sistemas de detección de mercurio disponibles, hacen que los resultados obtenidos en distintos laboratorios difieran entre sí, llegando a haber variaciones de más de 100°C en alguna de las temperaturas de desorción obtenidas para un mismo compuesto.

Quedan pues todavía varias cuestiones por resolver, y entre las variables que todavía deberían controlarse y que se consideran críticas por los usuarios de la técnica, se encuentran los posibles efectos de la matriz en la temperatura de desorción. Por ello, en este trabajo, nos hemos centrado en evaluar el posible efecto de la matriz en la identificación de la especie de mercurio más abundante en la naturaleza, el sulfuro (HgS). Para ello se han utilizado como matrices una serie de muestras patrón y de referencia. Debemos señalar que, aunque algunas son muestras patrón, no lo son para Hg y en ellas el contenido de este elemento no está certificado y en algún caso ni siquiera analizado.

## **2 - OBJETIVOS**

Considerando que las condiciones de trabajo para la determinación de especies en mercurio por desorción a temperatura programada (Hg-TPD), no han sido todavía normalizadas y que no existe un consenso entre los usuarios de los distintos equipos para llevar a cabo este análisis en las condiciones óptimas para conseguir que los resultados de la identificación de especies de mercurio sea completamente reproducible, en el presente trabajo se pretende contribuir a esta normalización evaluando una importante variable relacionada con el método analítico; el efecto que la matriz pueda tener en la desorción de las especies de mercurio

Debemos considerar que, para la validación del método analítico, deben de realizarse en primer lugar estudios de repetitividad en muestras de similares y distintas características, como base a las futuras determinaciones de reproducibilidad. Se hace pues necesario, en primer lugar, comparar resultados de datos obtenidos en un mismo equipo y posteriormente se hará en instrumentos y/o laboratorios diferentes que operen bajo las mismas condiciones.

Por ello, y con el fin último de conseguir que la técnica de identificación de especies de mercurio en sólidos por desorción a temperatura programada (Hg-TPD) sea repetitiva y reproducible, en este trabajo, apoyándose en resultados previos y en el conocimiento de las limitaciones que todavía se suscitan en la técnica, se ha planteado como **objetivo último** *evaluar la influencia de distintas matrices sólidas en la identificación de la especie de mercurio más abundante en la naturaleza, el HgS.*

Para alcanzar este objetivo se han planteado los siguientes **objetivos inmediatos.**

**1) *Determinar el contenido de Hg en muestras sólidas patrón y muestras de referencia de muy distinta naturaleza.***

Estas muestras serán las matrices utilizadas posteriormente en la preparación de muestras sintéticas conteniendo sulfuros de mercurio. La mayor parte de ellas no disponen de datos sobre su concentración de mercurio o no lo tienen certificado.

**2) *Identificar especies de Hg en patrones minerales, suelos, sedimentos, etc.***

En aquellas muestras en las que la cantidad de mercurio sea detectable, además de conocer la concentración de mercurio es necesario en una primera fase identificar cuáles son las especies de mercurio presentes en las mismas

**3) *Evaluar la influencia de la matriz en la identificación de HgS.***

Para ello se añadirán compuestos puros (HgS) a los sólidos caracterizados, y se registrarán los picos característicos de desorción en cada caso, determinándose las incertidumbres encontradas en la identificación de los picos característicos de desorción de los sulfuros de mercurio. Se estudiará también el efecto de la cantidad de muestra analizada y su concentración en mercurio.

### 3- PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1- Muestras utilizadas

En este trabajo se han seleccionado como muestras matriz los 18 sólidos de distintas características que se describen en la **Tabla 4**. Todos ellos son patrones o muestras de referencia de distintos organismos de certificación, pero solamente en 14 de estas muestras (P1-P15, P20), se ha publicado resultados de análisis de mercurio.

**Tabla 4:** Descripción de las muestras patrón seleccionadas como matrices

N/ref	Referencia muestra	Fuente	Tipo de muestra	Observaciones
P1	JSd-3	GSJ	Sedimento de río	-
P2	JA-3	GSJ	Andesita	Roca ígnea volcánica
P3	JGb-1	GSJ	Gabro	Roca ígnea plutónica
P4	JDo-1	GSJ	Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
P5	JSd-2	GSJ	Sedimento de río	-
P6	JG-1a	GSJ	Granodiorita	Roca ígnea plutónica
P7	JSI-1	GSJ	Pizarra	Roca metamórfica
P9	JF-2	GSJ	Feldespato	(K, Na, Ca, Ba, NH <sub>4</sub> ) (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
P10	JA-2	GSJ	Andesita	Roca ígnea volcánica
P11	JH-1	GSJ	Hornblendita	Roca ígnea plutónica
P12	JGb-2	GSJ	Gabro	Roca ígnea plutónica
P14	JLk-1	GSJ	Sedimento de lago	-
P15	JR-2	GSJ	Riolita	Roca ígnea extrusiva
P16	Coke N° 1	BCR	Coque	-
P18	Fly Ash 502-096	Leco	Ceniza	-
P19	Coal 502-098	Leco	Carbón	-
P20	Sewage sludge 145-R	BCR	Lodo de depuradora	-
P27	B.C.S. 367	BCS	Escoria de alto horno	-

Las muestras (P1-P15), proceden del GSJ (Geochemical Reference Samples from Japan). JA-2, JA-3, JF-2, JG-1-a, JGb-1, JGb-2, JH-1 y JR-2 son rocas ígneas, mientras que JSd-2, JSd-3, JSI-1, y JLk-1 son rocas sedimentarias, o sedimentos. JDo-1 es una dolomita. Las muestras P16 y P20 son un coque (Coke nº 1) y un lodo de depuradora (Sewage sludge 145-R) respectivamente, del BCR (BCR Certified Reference Material de la Comisión Europea). P18 y P19 son dos muestras de cenizas volantes y carbón que se utilizan como muestras de referencia para análisis de carbones y subproductos y que suministra la

empresa LECO que comercializa analizadores para este tipo de muestras. Finalmente, la muestra P27 procede del BCS-CRM (British Chemical Standard - Certified Reference Materials) y es una escoria.

Estas muestras fueron utilizadas para este trabajo por tratarse de muestras de referencia y muestras patrón de las que se han publicado numerosos resultados analíticos y se encuentran caracterizadas en la bibliografía. Un resumen de su composición y principales características de las mismas, que se encuentran en los certificados de análisis o en las publicaciones en las que se han caracterizado, se muestran en el **ANEXO I**.

### **3.2- Método de análisis del mercurio total en sólidos.**

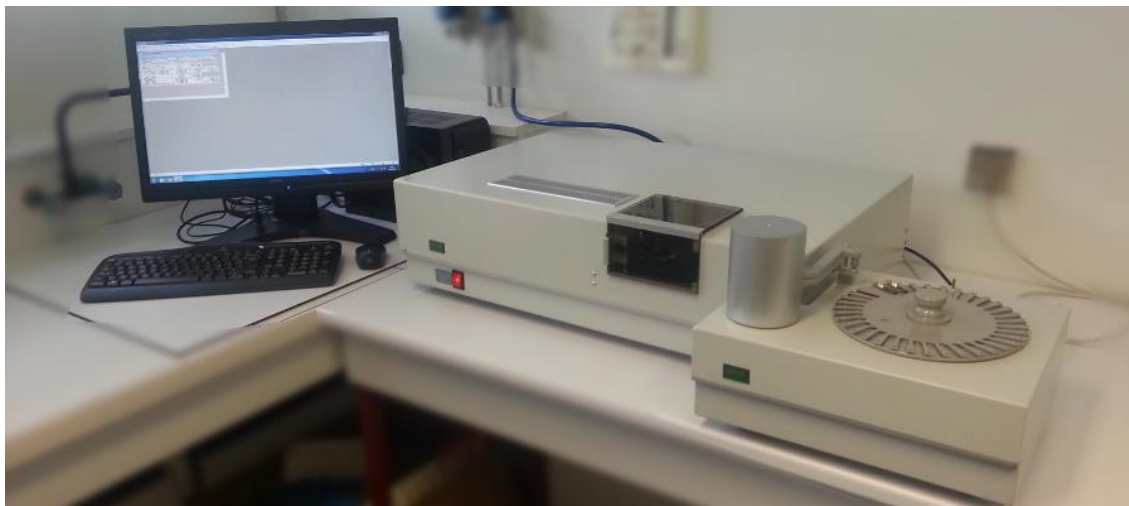
El contenido total de mercurio de las diferentes muestras seleccionadas se analizó mediante un analizador de mercurio total Leco AMA254. El Analizador de Mercurio Avanzado AMA254 es un equipo diseñado específicamente para la determinación de trazas de mercurio en diferentes matrices sólidas o líquidas.

La detección de mercurio se realiza por Espectrometría de Absorción Atómica (AAS), y el mercurio elemental en fase vapor se genera por combustión directa de la muestra en un tubo que contiene un catalizador. El mercurio generado se purifica posteriormente por amalgama en oro antes de su detección. El método de análisis está aprobado por la US Environmental Protection Agency (EPA) [38] y la American Society for Testing and Materials (ASTM) [39].

Entre las ventajas del método se encuentra el menor coste de inversión inicial comparado con otras técnicas como CVAAS o ICP, pero fundamentalmente las mayores ventajas están en que no se requieren reactivos químicos ya que simplemente se lleva a cabo la combustión de matrices sin pre-tratamiento o pre-concentración de muestras siendo los resultados independientes de la matriz y siendo apto tanto para líquidos como para sólidos. Además, el tiempo de análisis está en torno a los 5 minutos por muestra.

La combustión se produce en el tubo de combustión donde se descompone la muestra en una atmósfera rica en oxígeno que elimina los elementos interferentes. Posteriormente, una trampa amalgamadora de oro recolecta todo

el mercurio de los gases provenientes de la descomposición y una cubeta espectrofotométrica dual determina específicamente el mercurio. El equipo tiene una elevada robustez, y presenta la posibilidad de utilizar un sistema de auto-muestreo (Figura 11).



**Figura 11:** *Dispositivo de análisis Leco AMA254 con auto-muestreador.*

### **3.3 - Método de identificación de especies de mercurio en sólidos**

El equipo utilizado para la identificación de especies de mercurio se ha descrito en la introducción de este trabajo. Las muestras seleccionadas para este estudio se analizaron mediante Hg-TPD con el objetivo de identificar todas las especies de Hg presentes. Para ello, 30 mg de muestra se disponen en la navicilla de cuarzo con el horno frío y se inicia la desorción en las condiciones controladas con una la rampa de calentamiento en el primer horno de 50°C/min, produciéndose la separación progresiva de las especies de mercurio presentes de la matriz, en función de la temperatura, en una atmósfera de N<sub>2</sub>, a un flujo de 500mL/min.

Las especies desorbidas a distinta temperatura, y por consiguiente a distinto tiempo, se reducen a Hg<sup>0(g)</sup>, en el segundo horno que opera a una temperatura de 800°C en atmósfera de O<sub>2</sub> a un flujo de 500mL/min, asegurando que todas las especies de mercurio sean reducidas. El Hg<sup>0(g)</sup>, será finalmente detectado en el analizador de AA con efecto Zeeman (RA-915M). Tras cada análisis el dispositivo debe de enfriarse hasta temperatura ambiente, para lo que se hace



pasar a través de los hornos un flujo elevado de aire frío. El tiempo de enfriamiento entre análisis oscila entre las 2 y 3 horas.

### **3.4 - Método de preparación de matrices sólidas conteniendo sulfuros**

Para estudiar el efecto de distintas matrices en la identificación de los picos de desorción característicos de los sulfuros de mercurio (HgS), se añadió a todas las muestras descritas en la **Tabla 4** una cantidad conocida del compuesto puro comercial HgS rojo (Alfa Aesar). Para ello se añadió aproximadamente 1 mg de este compuesto puro a la cantidad necesaria de muestra para conseguir una concentración de 800 ppm de Hg. Una vez incorporado el sulfuro, la muestra se mezcló homogéneamente en un mortero de ágata. Para conseguir la mayor homogeneización posible, se fueron haciendo adiciones de entre 0,15 g y 0,20 g de la matriz sobre una primera cantidad de la misma a la que se le añadió el compuesto puro. Entre cada una de estas adiciones se llevó a cabo el proceso de mezclado en un mortero durante 10 minutos.

Para conseguir las muestras de concentraciones inferiores (400, 200, 100, y 50 ppm) de Hg, se fueron adicionando las cantidades necesarias de matriz y homogeneizando la muestra después de cada adición por el mismo procedimiento.

Los sólidos seleccionados para este ensayo, así como las cantidades totales de compuesto puro y de matriz, se muestran en el **ANEXO II**.

### **3.5 - Tratamiento de los datos obtenidos**

La señal del detector es registrada frente al tiempo y a la temperatura a la que se somete a la muestra. La representación gráfica de los datos de señal y temperatura genera los perfiles de desorción de las especies de mercurio presentes. En la **Figura 12 (a)** se muestra un ejemplo de estos perfiles para una de las muestras analizadas (P1) que contiene 0,254 ppm de Hg. Para casos como este, en los que las concentraciones de mercurio son relativamente bajas y también lo es la señal, la deriva de la línea base puede ser especialmente significativa y debe corregirse. Para ello o bien se resta la señal obtenida del

fondo cuando se registra un blanco, o bien se corrige ajustando la línea base mediante un ajuste matemático (Figura 12 (b)):

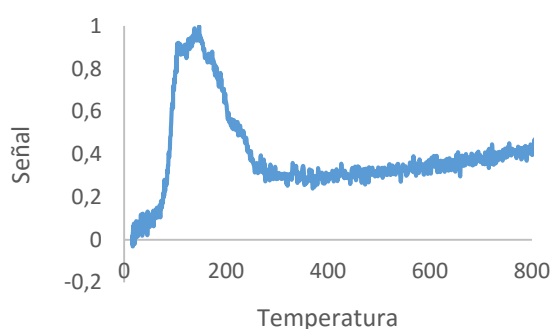


Figura 12 (a). Identificación de especies de mercurio en la muestra P1 antes de ajustar el fondo

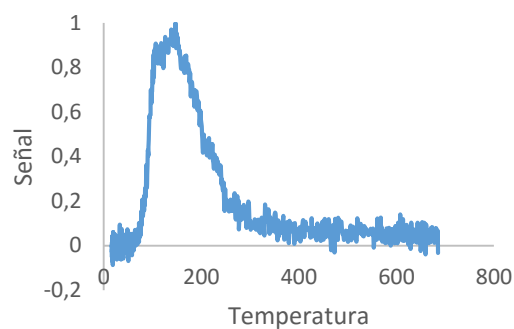
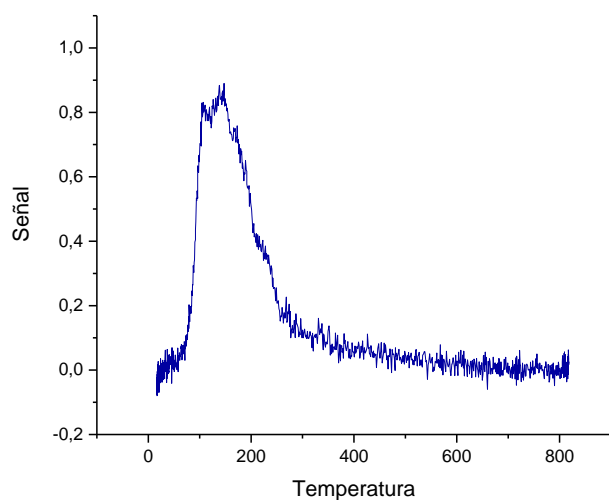


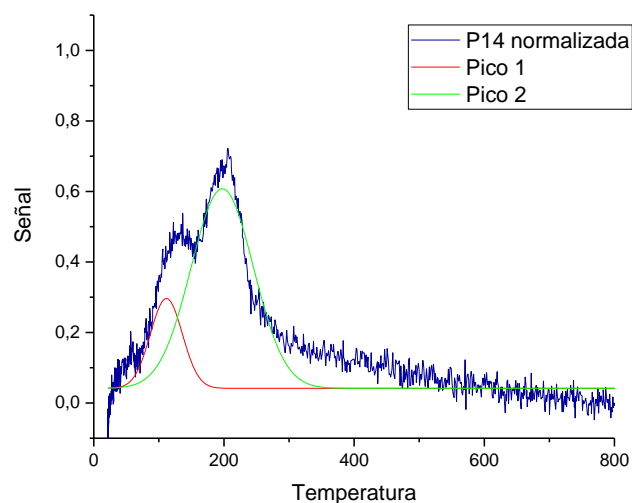
Figura 12 (b). Identificación de especies de mercurio en la muestra P1 después de ajustado el fondo

Por otra parte, en algunos casos, los picos de distintas especies pueden haberse solapado y para identificarlos se recurre a herramientas que permiten, además de ajustar la línea base, deconvolucionar los picos. Para la corrección de la línea base y deconvolución de picos se ha empleado el software Origin Pro 2016. La deriva se elimina dejando la línea base estable con un valor de la señal en torno a 0, como puede verse en la Figura 13. Un ejemplo de deconvolución de picos se muestra en la Figura 14.

En las muestras en las que la concentración de mercurio es alta, como ocurre en este trabajo en las muestras de referencia, la corrección del fondo no es necesaria.



**Figura 13:** Corrección de la línea base en Origin Pro 16 para la muestra P1.



**Figura 14:** Deconvolución de picos con Origin Pro 2016 para la muestra P14.

### 3.6 – Determinación de la incertidumbre en la identificación de picos en distintas matrices

Como ya se ha mencionado, la mayor limitación de la técnica, actualmente en desarrollo, está en que la temperatura a la que se obtiene cada uno de los picos de desorción puede variar en función tanto de las condiciones instrumentales

como de las características de la muestra. En este trabajo, para identificar una parte de las desviaciones e incertidumbres que pueden esperarse en la identificación de HgS, se han realizado repeticiones de medidas de la misma concentración de HgS en las matrices citadas en el **ANEXO II**. Las medidas se han realizado en idénticas condiciones, y se han comparado los picos obtenidos. El estudio se ha llevado a cabo para dos concentraciones diferentes de HgS, en cada una de las matrices indicadas en el **ANEXO II**, y dos masas diferentes de muestra.

Se utilizaron diferentes muestras preparadas con cada matriz conteniendo HgS, de manera que la concentración final de Hg fue de 800 ppm y 100 ppm. Con estas muestras se realizaron dos series de medidas. En la primera de las series se registraron los perfiles obtenidos utilizando 5 mg de la muestra de 100 ppm y en la segunda 30 mg de la muestra de 800 ppm. Una vez registradas las medidas, se compararon los parámetros característicos de los picos de desorción.

## **4 - RESULTADOS**

### **4.1 – Contenido de mercurio total en las muestras utilizadas como matrices**

Los resultados del análisis de mercurio total de las muestras utilizadas como matrices se muestran en la **Tabla 5**. Atendiendo a su contenido en mercurio las muestras utilizadas pueden ser clasificarlas en cuatro grupos. En el rango de altas concentraciones de Hg ( $> 1$  ppm), solamente tendríamos una muestra, el lodo de depuradora (P20). En el de concentraciones medias incluiríamos las muestras que contienen entre 0,1 y 1 ppm de Hg y en este rango se encuentran todos los sedimentos (P1, P5 y P14), además del carbón (P19). En el tercer grupo se incluirían minerales, rocas, una escoria (P3, P6 y P7) y los productos relacionados con la utilización del carbón (P16, y P18) y todos ellos contienen menos de 0,1 ppm, y por último tenemos los minerales y rocas cuyas concentraciones de mercurio están por debajo del límite de detección (0,010 ppm) resto de las matrices (P9-P14 y P27).

**Tabla 5:** Contenido total de mercurio en las muestras utilizadas en este trabajo

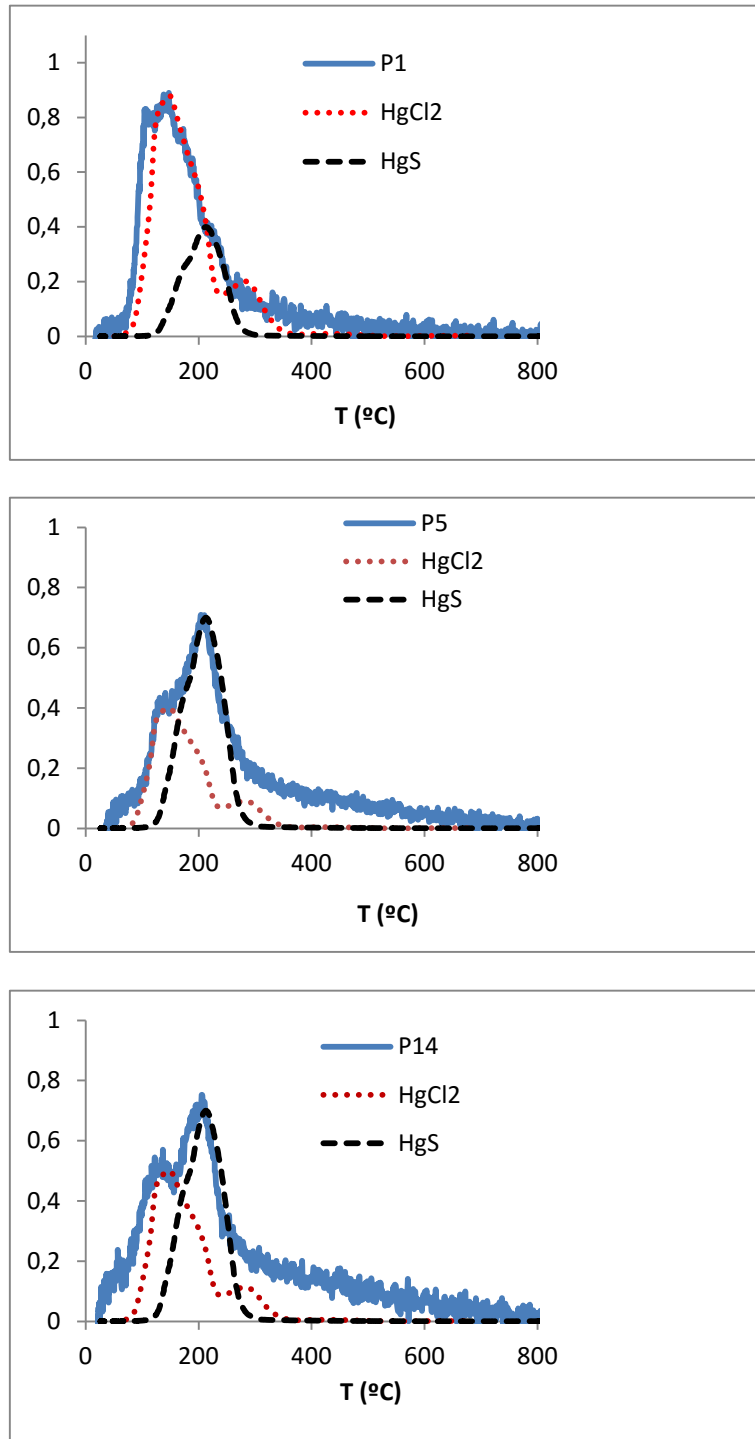
Nombre	Tipo de muestra	Hg total (ppm)	Hg informado (ppm)	Reproducibilidad ASTM
P1	Sedimento de río	0,218	0,254	0,038
P2	Andesita	0,031	< 0.005	-
P3	Gabro	0,073	< 0.005	-
P4	Dolomita	0,054	0,010	0,014
P5	Sedimento de río	0,130	0,106	0,022
P6	Granodiorita	0,009	< 0.005	
P7	Pizarra	0,057	0,067	0,015
P9	Feldespató	< 0.005	< 0.005	-
P10	Andesita	< 0.005	< 0.005	-
P11	Hornblendita	< 0.005	< 0.005	-
P12	Gabro	< 0.005	< 0.005	-
P14	Sedimento de lago	0,120	0,142	0,024
P15	Riolita	< 0.005	< 0.005	
P16	Coque	0,065	-	-
P18	Ceniza	0,073	-	-
P19	Carbón	0,12	-	-
P20	Lodo de depuradora	2,41	2,01±0.22 (*)	0,294
P27	Escoria de alto horno	0,015	-	-

(\*) certificado  
Reproducibilidad ASTM = 0.007+0.13 vm

Los resultados obtenidos se compararon con los certificados en la muestra P20 y los informados para el resto. Además, se calculó la reproducibilidad según la norma ASTM D-6722. En las muestras P2, P3, P4 y P6 los resultados obtenidos fueron superiores a los informados en la bibliografía

#### 4.2 - Identificación de especies de mercurio en las muestras utilizadas como matrices.

La identificación de las especies de mercurio de las muestras descritas en la **Tabla 5**, por el método Hg-TPD, solo ha sido posible en muestras con concentraciones de mercurio por encima de 0,05 ppm. Los perfiles de desorción para las muestras analizadas, representados comparativamente con los de las especies de referencia identificadas, se muestran en las **Figuras 15-20**.

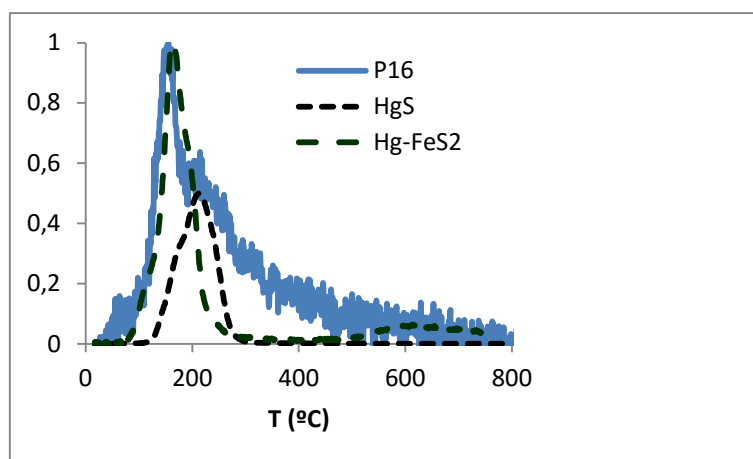


**Figura 15.** Identificación de  $HgCl_2$  y  $HgS$  en tres sedimentos de distintas características

La **Figura 15**, muestra los perfiles obtenidos con los tres sedimentos analizados, las muestras P1 y P5 (sedimentos de río) y la P14 (sedimento de lago), que contienen 0,254, 0.141 y 0.120 ppm de mercurio respectivamente. En todos los

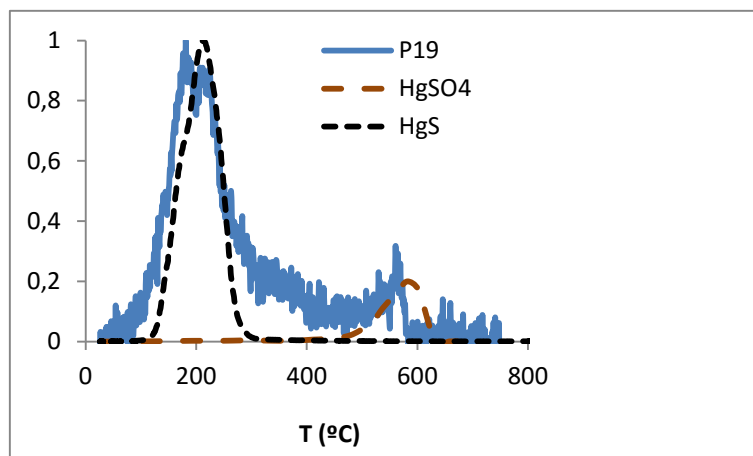
casos las especies identificadas son el  $\text{HgCl}_2$  y el  $\text{HgS}$ . En la muestra P1, que contiene la concentración más alta de Hg, se observa que la especie mayoritaria es el  $\text{HgCl}_2$  mientras que en las otras dos lo es el  $\text{HgS}$ .

El análisis de las muestras de coque, cuyo contenido en Hg es 0,065 ppm, se presenta en la **Figura 16**. En este caso, además de la presencia de  $\text{HgS}$ , especie que encontraremos en la mayor parte de las muestras analizadas por ser la más abundante en la naturaleza, se identifica también Hg asociado a un sulfuro de Fe. La pirita es un mineral relativamente abundante en la naturaleza que puede estar presente en los carbones de los que se obtuvo el coque, y puede no haber sido completamente transformada en el proceso de carbonización, por lo que este tipo de asociación parece justificable.

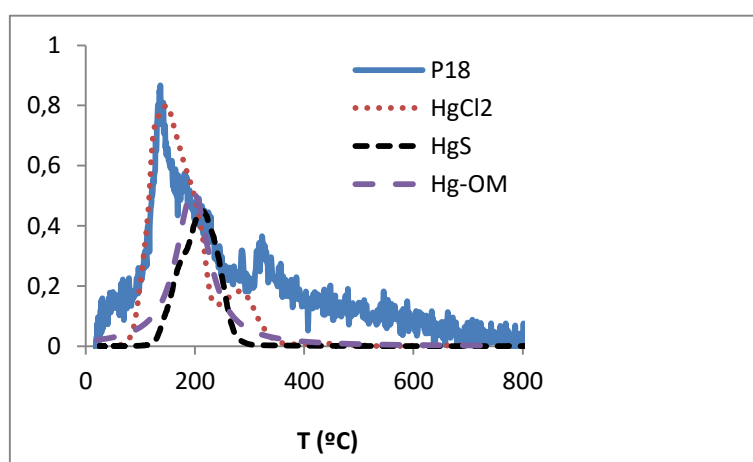


**Figura 16.** Identificación de sulfuros en una muestra de coque

Como acabamos de mencionar, el mercurio se encuentra en la naturaleza básicamente como  $\text{HgS}$  (cinabrio), pero también asociado a otros sulfuros, de los que los más abundantes son los de Fe y Zn y, de hecho, se ha identificado Hg asociado a pirita en trabajos previos [9]. Sin embargo, en el carbón utilizado en este trabajo (muestra P19), cuyo perfil de desorción se presenta en la **Figura 17**, la presencia de Hg unido a la pirita no ha sido confirmada, aunque no puede descartarse, mientras que se ha identificado además del sulfuro ( $\text{HgS}$ ) el pico de desorción característico de  $\text{HgSO}_4$ .



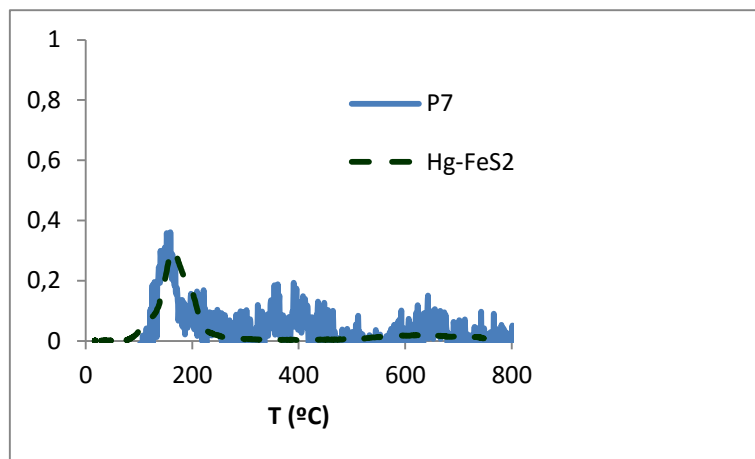
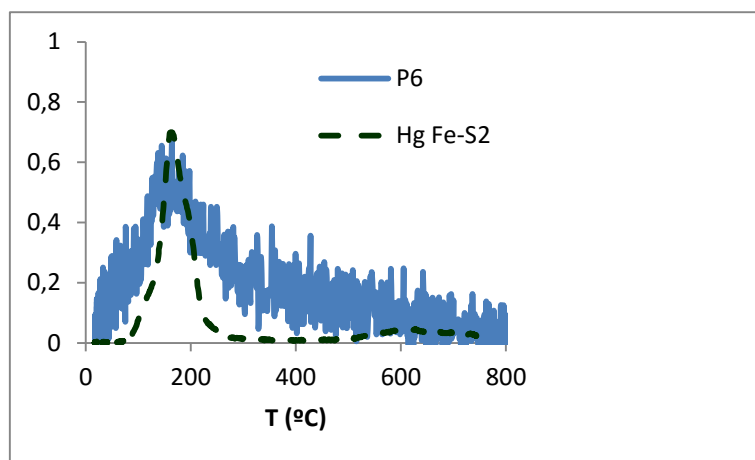
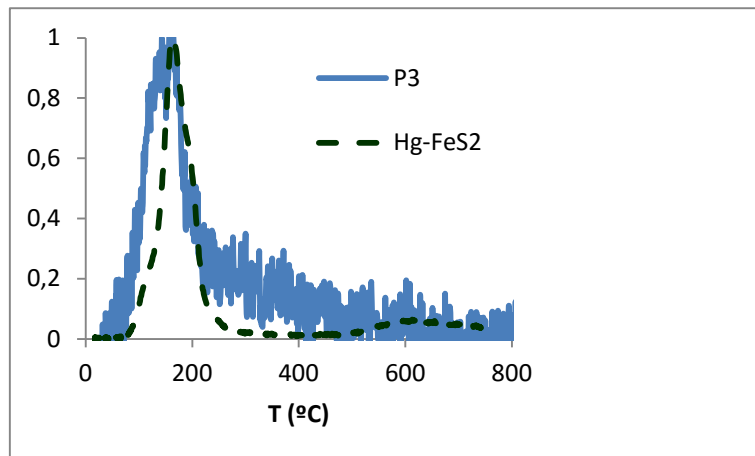
*Figura 17. Identificación de sulfuros y sulfato de Hg en un carbón.*



*Figura 18. Identificación de HgCl<sub>2</sub>, HgS y Hg-(OM) en una ceniza volante*

En la **Figura 18**, se muestra el perfil de desorción obtenido para una muestra de ceniza volante de combustión de carbón. En esta ceniza (muestra P18), se han identificado HgS, HgCl<sub>2</sub>, especies ya se habían encontrado en este tipo de muestras [9]. Además, parece probable la presencia de la especie denominada mercurio asociado a la materia orgánica (Hg-OM), compuesto cuyo comportamiento en Hg-TPD es similar a lo que se espera cuando el mercurio se encuentra asociado a la materia carbonosa [9]. La presencia de Hg (OM) en una ceniza volante procedente de la combustión de carbón es justificable. Es frecuente que una parte del mercurio que se elimina del carbón durante la combustión, y que se encuentra en fase vapor, quede retenido en las partículas de carbón presentes en las cenizas volantes, en las que se ha demostrado [40] que el mercurio gaseoso puede quedar adsorbido.



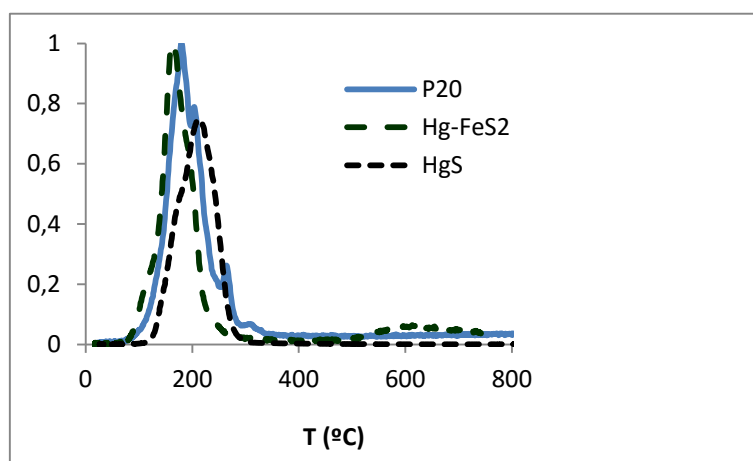


**Figura 19.** Ejemplos de perfiles de desorción de Hg obtenidos por Hg-TPD para minerales y rocas

En lo que respecta a los minerales y rocas, como ya se ha mencionado, todos tienen concentraciones de Hg muy bajas, algunos incluso por debajo del límite

de detección, En cualquier caso, como ejemplo en la **Figura 19** se muestran los perfiles de desorción de algunas de estas muestras (P3, P6, P7). En todos se registra un solo pico de desorción que representa la evaporación total del mercurio en la muestra, pero para estas bajas concentraciones la identificación de las especies de mercurio no puede ser confirmada. En los perfiles representados, se ha aventurado la identificación de Hg unido a la pirita lo que, aunque no puede ser descartado, tampoco puede confirmarse.

Por último, la **Figura 20** muestra el resultado de la identificación de especies de mercurio por Hg-TPD en una muestra de un lodo de depuradora (P20). En esta muestra cabe esperar que pudiera haber una mayor variedad de especies de mercurio y de hecho el perfil de desorción se ha realizado con diferentes cantidades de muestra para intentar favorecer la separación de picos, sin embargo, en todos los casos las únicas especies identificadas han sido los sulfuros, sin que pueda descartarse la presencia de alguna otra especie de mercurio que no se encuentra disponible en la base de datos de compuestos puros de que disponemos.



**Figura 20.** Perfil de desorción de una muestra de lodo de depuradora

### 4.3 - Influencia de la masa y la concentración en la identificación de HgS

La concentración de mercurio en la muestra analizada es crítica en la obtención de los perfiles de desorción, pero también lo es la masa de muestra utilizada en el análisis. Independientemente de que la cantidad de muestra deberá elegirse siempre considerando que es necesario evitar que la proporción de mercurio que llegue al detector produzca la saturación del mismo, también debe considerarse que los fenómenos de desorción dependen de la concentración y de la cantidad absoluta de mercurio y de la superficie del sólido expuesta que se está sometiendo al proceso. Por ello, en la evaluación del método deberemos estimar la influencia de estos parámetros en el perfil de desorción obtenido.

Los efectos de la variación de masa de muestra y concentración de mercurio en los perfiles de desorción de compuesto HgS de la matriz P2, se ilustran en la **Figura 21 (a)** y **Figura 21 (b)**. En ellas se observa que la variación de la masa de muestra introducida en el analizador, al igual que la concentración de mercurio en la misma, modifican los perfiles de desorción obtenidos. Para una mayor cantidad de muestra y mayor concentración se produce una mejor separación de los picos asociados al HgS rojo. Para una masa de 5 mg se produce un solapamiento de los picos, mientras que para una masa de 30 mg los picos aparecen mucho mejor separados. El efecto de la concentración es similar. Cuando disminuye la concentración de Hg en la muestra los picos aparecen peor separados, lo que se mejora a medida que aumenta la concentración. Debemos considerar en este punto que las concentraciones de mercurio de las muestras de referencia (HgS puro sobre matriz P2) son muy elevadas y que no siempre se puede seleccionar la concentración y la cantidad de muestra a analizar para conseguir estos resultados.

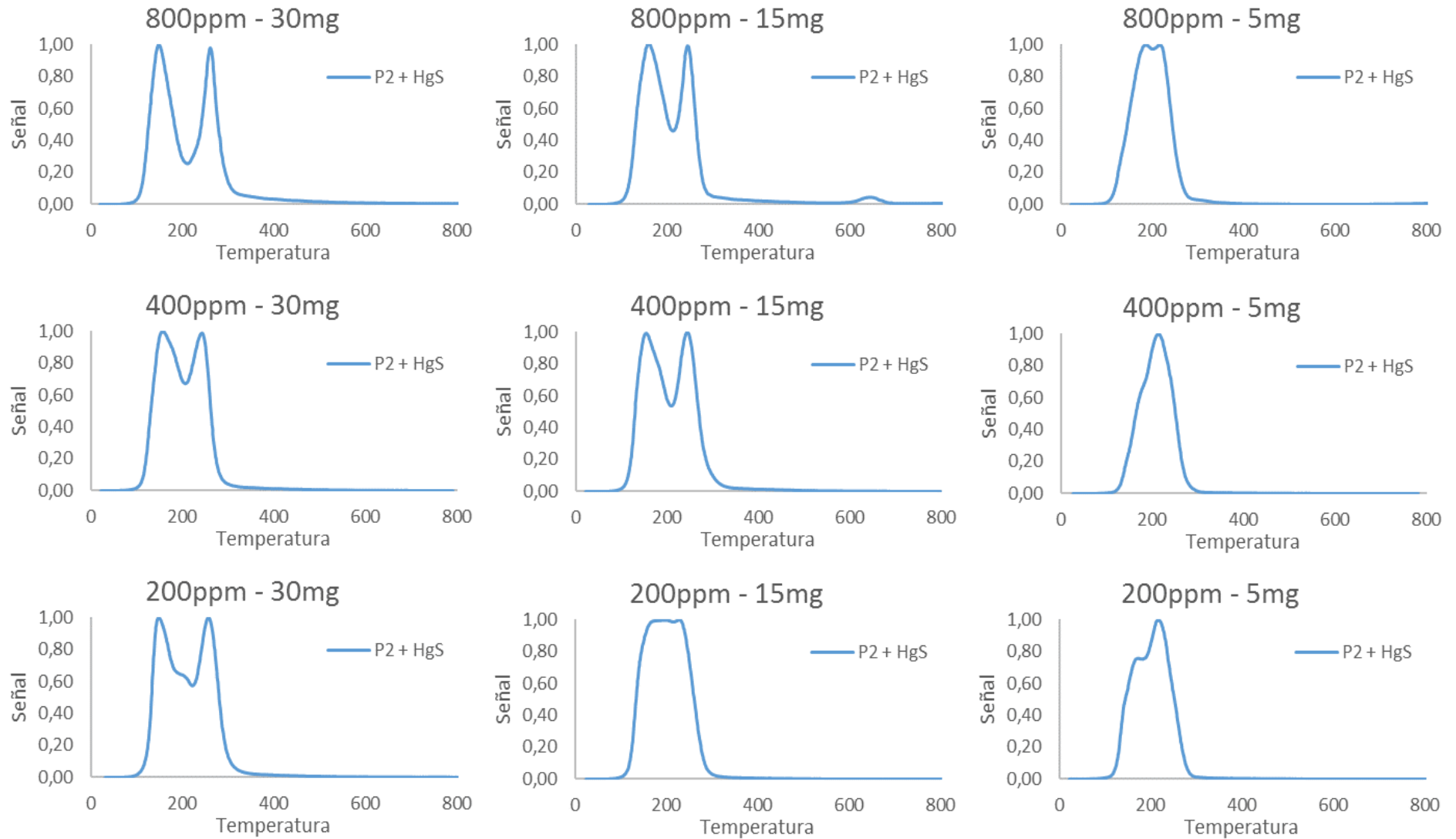


Figura 21 (a). Perfiles de desorción para distinta concentración y masa de la muestra

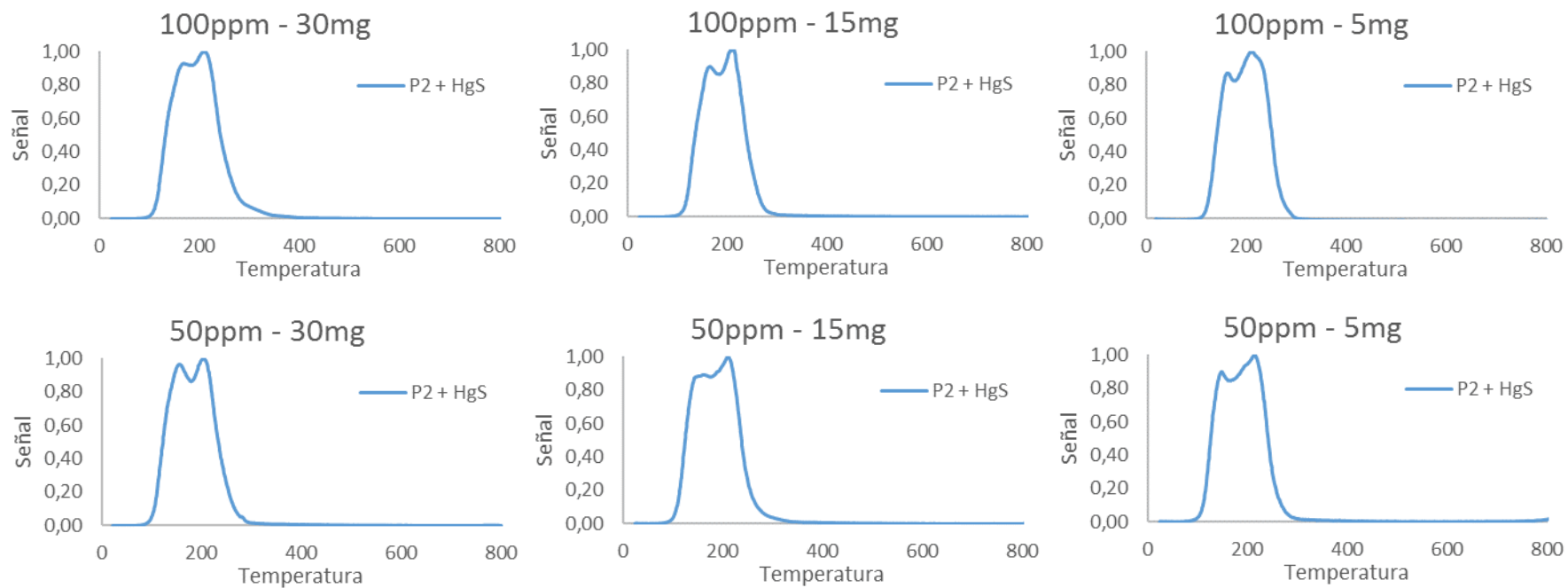


Figura 21 (b). Perfiles de desorción para distinta concentración y masa de la muestra

#### 4.4 - Influencia de la matriz en la identificación de HgS

Para evaluar la influencia de la matriz se han comparado los perfiles de desorción del HgS en todas ellas y en dos condiciones. Se trata de las condiciones denominadas como altas masas y concentraciones (30 mg y 800 ppm de Hg) y las denominadas bajas masas y concentraciones. (5 mg y 100 ppm de Hg). Los perfiles de desorción obtenidos en todos los casos estudiados, se presentan en el **ANEXO III**. Los parámetros más significativos de los picos de desorción (temperatura máxima, anchura del pico y anchura a la mitad de la altura del pico), se dan en la **Tabla 6** y **Tabla 7**. Se observan diferencias entre las temperaturas máximas, anchura de pico y anchura a la mitad del pico, aunque estas diferencias, con los datos de los que disponemos, no pueden asociarse a ninguna tendencia relacionada con la naturaleza de las muestras.

En el caso de altas concentraciones y masas, donde los perfiles de desorción característicos tienen dos picos, la desviación estándar de la temperatura del primer pico es ligeramente superior a la del segundo. Sin embargo, cuando se compara la anchura máxima de pico de todas las matrices la mayor imprecisión se produce en el segundo pico. Las mayores desviaciones se observan en las muestras P1, P3 y P5.

Si se consideran estos resultados aisladamente, un valor alto de la desviación indicaría que la influencia de la matriz es alta a la hora de llevar a cabo las medidas, ya que, si las muestras se preparan con la misma concentración de HgS y los perfiles de desorción se obtienen bajo las mismas condiciones experimentales, el desplazamiento de los picos a mayores o menores temperaturas sólo podría deberse al efecto que la matriz. Por el contrario, un valor bajo de la desviación informaría de una baja influencia en las medidas por parte de la matriz empleada.

Cuando los cálculos de los parámetros característicos de los picos y sus desviaciones se hacen para los perfiles de los análisis de baja cantidad de muestra y concentración (**Tabla 7**), los resultados obtenidos son similares. En este caso, las medidas donde se observa una mayor desviación son la P3 y P14. Para evaluar el significado de las diferencias observadas en distintas matrices debemos considerar la precisión en las medidas cuando se evalúan en una sola matriz. En trabajos previos [9], en los que se comparaban perfiles de desorción de HgS en sílice, los

valores obtenidos de temperatura y desviación estándar para 20 medidas de una concentración de Hg del orden de 1000 ppm y utilizando en cada medida 5 mg de muestra fueron de 295°C, con una desviación estándar (SD) de 12 (Tabla 8). Como puede observarse, al referirse a la temperatura máxima y a la anchura de pico al 50% de la altura las diferencias que se producen en una sola matriz tienen una desviación standard del mismo orden que las observadas cuando se comparan distintas matrices. Sin embargo, los perfiles difieren en la imprecisión en la anchura máxima de los picos, que es mayor cuando se comparan repeticiones en distintas matrices (Tabla 6 y Tabla 7) que cuando es una sola matriz (Tabla 8).

**Tabla 6:** Desviación en las temperaturas de los picos a alta concentración y masa.

Muestra	T <sup>a</sup> pico 1	Ancho de pico (Base)	Ancho de pico (50% altura)	T <sup>a</sup> pico 2	Ancho de pico (Base)	Ancho de pico (50% altura)
P1	141	154	41	276	302	38
P3	150	158	50	296	196	33
P5	154	169	51	303	296	50
P6	190	164	53	324	278	26
P9	174	165	66	308	264	33
P10	197	179	50	330	265	36
P11	195	184	52	320	153	26
P12	182	185	54	323	198	34
P14	195	186	46	324	296	35
P15	160	150	51	285	427	38
P16	180	180	69	319	271	25
P20	195	162	53	308	276	24
P27	199	183	53	313	403	55

	Pico 1			Pico 2		
Media	178	171	53	310	279	35
SD	20	13	7	16	75	9
% RSD	11	8	13	5	27	26

**Tabla 7:** Desviación en las temperaturas de los picos a baja concentración y masa.

Muestra	T <sup>a</sup> pico 1	Ancho de pico (Base)	Ancho de pico (50% altura)
P1	219	287	88
P3	206	237	89
P5	212	382	103
P6	237	232	77
P9	250	216	77
P10	248	235	72
P11	233	298	79
P12	240	216	83
P14	262	176	54
P15	213	212	78
P16	227	297	79
P20	239	192	50
P27	215	280	59
Media	231	251	76
SD	17	56	15
%RSD	7	22	20

**Tabla 8:** Resultados obtenidos en un trabajo previo [9] en 20 repeticiones en una sola matriz

	T <sup>a</sup> pico	Anchura de pico (Base)	Anchura de pico (50% altura)
Media	295	208	72
SD	12	20	17
% RSD	4	10	24

## 6 - CONCLUSIONES

1.-La selección de muestras de referencia llevada a cabo en este trabajo nos ha permitido disponer de una variedad de matrices de distinta naturaleza con distintas concentraciones de mercurio. Las matrices han incluido, minerales, rocas, sedimentos y productos relacionados con la utilización de carbón, y de todos ellos las menores concentraciones de mercurio se han encontrado en los minerales y las rocas.

Los resultados obtenidos mediante el análisis de mercurio total, son comparables a los certificados e informados en el caso de las muestras con altos contenidos en



mercurio y puede considerarse que están dentro de los límites de reproducibilidad permitidos por la norma ASTM. En algunas muestras en las que los valores informados estaban por debajo del límite de detección, los valores obtenidos en este trabajo son superiores.

2.-Las especies identificadas en las muestras varían en función de su naturaleza. El lodo de depuradora contenía fundamentalmente sulfuros, mientras que los sedimentos de río y lago contienen sulfuros y cloruros. La muestra de carbón y los productos y sub-productos de carbón contienen además sulfatos y mercurio unido al carbono. Aunque debido a las bajas concentraciones la identificación de mercurio en las rocas y minerales presenta muchas incertidumbres, la especie que podría estar asociada al perfil de desorción de mercurio en este tipo de muestras es un sulfuro de hierro ( $\text{Hg-FeS}_2$ ).

3.- En las pruebas realizadas con el HgS para conocer la influencia de la matriz sobre las medidas se ha concluido que la cantidad de masa empleada por las medidas, al igual que la concentración en mercurio de las muestras, son factores críticos a la hora de registrar los perfiles. Variables como estas deben ser normalizadas y estandarizadas en la Hg-TPD con el objetivo de conseguir que las medidas sean reproducibles, permitiendo contrastar resultados de diferentes estudios.

4.- Los perfiles de desorción del HgS en diferentes matrices para unas condiciones predeterminadas presentan picos cuyas temperaturas máximas difieren entre ellos. La repetitividad de estos perfiles es ligeramente inferior a la obtenida cuando se comparan perfiles de una sola matriz. La desviación standard relativa de los valores medios de temperatura máxima son del mismo orden encontrándose entre 5 y 11% para distintas matrices frente al 4% para repeticiones de los análisis en una misma matriz. Sin embargo, en función de la matriz utilizada, la anchura de los picos puede variar, observándose diferencias cuya desviación standard relativa puede alcanzar el 27%.



- [11] Maggi C, Berducci M T, Bianchi J, Giani M, Campanella L. *Methylmercury determination in marine sediment and organisms by direct mercury analyser*. Analytica Chimica Acta. 641 (2009) 32–36.
- [12] Morgano M A, Milani R F, Perrone A A M. *Determination of total mercury in sushi samples employing direct mercury analyzer*. Food Analytical Methods. 8 (2015) 2301-2307.
- [13] Liu X, Cheng J, Yuling S, Honda S, Wang L, Liu Z, Sakamoto M, Liu Y. *Mercury concentration in hair samples from Chinese people in coastal cities*. Journal of Environmental Sciences. 20 (2008) 1258–1262.
- [14] Kocman D, Horvat M, Kotnik J. *Mercury fractionation in contaminated soils of the Idrija mercury mine region*. Journal of environmental monitoring. 6 (2004) 696-703.
- [15] Stoepler M, Wolf W R, Jenks P J. *Reference materials for chemical analysis – Certification, availability and proper usage*. Wiley – VCH, Weinheim, Germany. (2001) 49-110
- [16] Valdernes S, Fecher P, Maage A, Julshamn K. *Collaborative study on determination of mono methylmercury in seafood*. Food Chemistry. 194 (2016) 424-431.
- [17] Leermakers M, Baeyens W, Quevauviller P, Horvat M. *Mercury in environmental samples: speciation, artifacts and validation*. Trends in Analytical Chemistry. 24 (2005) 383-393.
- [18] Kubán P, Pelcová P, Margetínová J, Kubán V. *Mercury speciation by CE: an update*. Electrophoresis 30 (2009) 92-99.
- [19] Wysocka I, Vassileva E. *Determination of cadmium, copper, mercury, lead and zinc mass fractions in marine sediment by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry applied as a reference method*. Microchemical Journal. 128 (2016) 198-207.
- [20] Milton M J T, Wielgosz R I. *Uncertainty in SI-traceable measurements of amount of substance by isotope dilution mass spectrometry*. Metrologia 37 (3) (2000): 199-206
- [21] Issaro N, Abi-Ghanem C, Bermond A. *Fractionation studies of mercury in soils and sediments: A review of chemical reagents used for mercury extraction*. Analytica Chimica Acta. 631 (2009) 1-12.
- [22] Huggins F E, Huffman G P, Dunham G E, Senior C L. *XAFS examination of mercury sorption on three activated carbons*. Energy & Fuel. 13 (1999) 114-121.
- [23] Laumb J D, Benson S A, Olson E A. *X-ray photoelectron spectroscopy analysis of mercury sorbent surface chemistry*. Fuel Processing Technology. 85 (2004) 577-585.
- [24] Bavec Š, Gosar M. *Speciation, mobility and bioaccessibility of Hg in the polluted urban soil of Idrija (Slovenia)*. Geoderma. 273 (2016) 115-130.
- [25] Reis A T, Coelho J P, Rodrigues S M, Rocha R, Davidson C M, Duarte A C, Pereira E. *Development and validation of a simple thermo-desorption technique for mercury speciation in soils and sediments*. Talanta. 99 (2012) 363-638.
- [26] Raposo C, Windmüller C C, Junior W A D. *Mercury speciation in fluorescent lamps by thermal release analysis*. Waste Manage. 23 (2003) 879-886.
- [27] Liu X, Wang S, Zhang L, Wu Y, Duan L, Hao J. *Speciation of mercury in FGD gypsum and mercury emission during the wallboard production in China*. Fuel. 111 (2013) 621-627.

- [28] Ozaki M, Uddin, Md A, Sasaoka E, Wu S. *Temperature programmed decomposition desorption of the mercury species over spent iron-based sorbents for mercury removal from coal derived fuel gas*. Fuel. 87 (2008) 3610-3615.
- [29] Windmüller C C, Wilken R D, Jardim W F. *Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis*. Water, Air & Soil Pollution. 89 (1996) 399-416.
- [30] Lee J Y, Cho K, Cheng L, Keener T C, Jegadeesan G, Al-Abed S R. *Investigation of a mercury speciation technique for flue gas desulfurization materials*. Journal of the Air & Waste Management Association. 59 (2009) 972-979.
- [31] Feng X, Lu J L, Grégoire D C, Hao Y, Banic C M, Schroeder W H. *Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/aerosols: method development*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 380 (2004) 683-689.
- [32] Coufalík P, Krásenský P, Dosbaba M, Komárek J. *Sequential extraction and thermal desorption of mercury from contaminated soil and tailings from Mongolia*. Central European Journal of Chemistry. 10 (5) (2012) 1565-1573.
- [33] Wu S, Uddin Md A, Saori N, Ozaki M, Sasaoka E. *Fundamental study on decomposition characteristics of mercury compounds over solid powder by temperature-programmed decomposition desorption mass spectrometry*. Energy & Fuel. 25 (2011) 144-153.
- [34] Zhu Z, Zhuo Y, Fan Y, Wang Z. *Fate of mercury in flue gas desulfurization gypsum determined by Temperature Programmed Decomposition and Sequential Chemical Extraction*. Journal of Environmental Sciences. 43 (2016) 169- 176.
- [35] Liu X, Wang S, Zhang L, Wu Y, Duan L, Hao J. *Speciation of mercury in FGD gypsum and mercury emission during the wallboard production in China*. Fuel. 111 (2013) 621-627.
- [36] Lopez-Anton M A, Yuan Y, Perry R, Maroto-Valer M M. *Analysis of mercury species present during coal combustion by thermal desorption*. Fuel. 89 (2010) 629-634
- [37] Feng X, Lu J Y, Grégoire D C, Hao Y, Banic M C, Schroeder W H. *Analysis of inorganic mercury species associated with airborne particulate matter/aerosols: method development*. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 380 (2004) 683- 689
- [38] EPA. *EPA Method 7473 (SW-846): Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry*. US Environmental Protection Agency. (2007) 1-17.  
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-7473.pdf>  
 (Acceso en junio de 2016)
- [39] ASTM. *Standard Test Method for Total Mercury in Coal and Coal Combustion Residues by Direct Combustion Analysis*. American Society for Testing and Materials. (2011)  
[http://www.astm.org/FULL\\_TEXT/D6722/HTML/D6722.htm#s00001](http://www.astm.org/FULL_TEXT/D6722/HTML/D6722.htm#s00001)  
 (Acceso en junio de 2016)
- [40] Abad-Valle P, Lopez Anton M A, Diaz-Somoano M, Martinez Tarazona M R. *The role of unburned carbon concentrates from fly ashes in the oxidation and retention of mercury*. Chemical Engineering Journal. 174 (2011) 86-92.

## ANEXO I

**Tabla 1:** Composición de los materiales de referencia seleccionados.

%	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	T- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>P1</b>	76	0,403	9,908	3,057	1,161	0,148	1,17	0,56	0,411	1,917	0,0817	-	4,368
<b>P2</b>	62,27	0,7	15,56	1,15	4,83	0,104	3,72	6,24	3,19	1,41	0,116	-	6,6
<b>P3</b>	43,66	1,6	17,49	4,79	9,43	0,189	7,85	11,9	1,2	0,24	0,056	-	15,06
<b>P4</b>	0,216	0,00133	0,0174	0,0222	0,071	0,00657	18,47	33,96	0,0129	0,00232	0,0343	46,2	0,0208
<b>P5</b>	60,78	0,614	12,31	4,552	5,955	0,12	2,731	3,658	2,438	1,145	0,105	0,501	11,65
<b>P6</b>	72,3	0,25	14,3	0,51	1,36	0,057	0,69	2,13	3,39	3,96	0,083	-	2
<b>P7</b>	59,47	0,725	17,6	1,875	4,523	0,0599	2,413	1,479	2,184	2,845	0,202	0,769	6,764
<b>P9</b>	65,3	0,005	18,52	0,06	<0,03	0,001	0,004	0,09	2,39	12,94	0,003	-	0,06
<b>P10</b>	56,42	0,66	15,41	2,16	3,69	0,108	7,6	6,29	3,11	1,81	0,146	-	6,21
<b>P11</b>	48,1	0,65	5,56	1,21	8,1	0,18	16,75	14,96	0,71	0,52	0,1	0,58	-
<b>P12</b>	46,47	23,48	0,62	5,41	0,13	6,18	14,1	0,92	0,059	0,56	0,017	-	6,69
<b>P14</b>	57,16	0,668	16,73	4,251	2,191	0,266	1,736	0,686	1,051	2,805	0,208	-	6,929
<b>P15</b>	75,69	0,07	12,72	0,27	0,44	0,112	0,04	0,5	3,99	4,45	0,012	-	0,77

%	% Ceniza	% C	% H	% S	% N	% P
<b>P16</b>	6,87	91,10	0,16	1,28	0,55	0,019
<b>P19</b>	14,96*	72,23	4,66	0,73	1,27	-

%	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Indet.
<b>P18</b>	3,06	48,63	22,32	18,18	0,83	-	0,66	2,52	0,46	-	-	3,06	-
<b>P19*</b>	0,64	58,18	31,07	3,02	0,75	-	0,18	2,7	0,39	1,5	0,08	-	0,68
<b>P27</b>	32,4	34,4	20	1,11	7,1	1,16	2,35	1,17	0,44	0,75	-	-	-

ppm	Cd	Co	Cu	Pb	Mn	Hg	Ni	Zn	Cr	Cu	Pb
<b>P20</b>	3,5	5,61	696	286	156	2,01	247	2122	307	707	282

**Tabla 2:** Composición elemental de las muestras P1 – P15

ppm	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P9	P10	P11	P12	P14	P15
	JSd3	JA-3	JGb-1	JDo-1	JSd2	JG-1a	JSI-1	JF-2	JA-2	JH-1	JGb-2	JLk-1	JR-2
<b>Ag</b>	3,38	0,084	0,024	0,0019	1,04	0,023	0,119	0,019	0,043	-	-	0,198	0,028
<b>Al (%)</b>	-	8,23	9,26	-	-	7,57	-	9,8	8,16	-	-	-	6,73
<b>As</b>	252	4,68	1,09	0,114	38,6	0,43	14,9	0,28	0,85	1	0,96	26,8	19,2
<b>Au (ppb)</b>	5,66	0,95	1,02	0,09	54,6	0,21	0,58	0,12	0,26	-	-	5,42	0,13
<b>B</b>	-	24,8	4,03	-	-	3,95	-	1,6	20,7	10,8	4,9	-	145
<b>Ba</b>	462	323	64,3	6,14	1199	470	305	298	321	106	36,5	574	39,5
<b>Be</b>	9,08	0,8	0,34	-	1,04	3,16	2,28	0,77	2,05	0,43	-	3,31	3,75
<b>Bi</b>	23,8	0,05	0,014	-	-	0,43	0,53	-	0,07	0,067	0,022	-	0,62
<b>Br</b>	3,9	-	-	0,79	-	-	-	-	-	-	-	8,7	-
<b>C</b>	6200	61	300	127600	3160	295	9213	38	141	1630	880	15030	63
<b>Ca (%)</b>	-	4,46	8,5	-	-	1,52	-	0,06	4,5	-	-	-	0,36
<b>Cd</b>	-	0,089	0,087	-	-	0,026	-	0,003	0,078	-	-	-	0,023
<b>Ce</b>	42	22,8	8,17	2,49	23,4	45	60,6	0,84	32,7	17,6	3	87,9	38,8
<b>Cl</b>	39	-	81	-	28	65	21,5	-	-	-	-	-	736
<b>Co</b>	12,7	21,1	60,1	0,168	48,4	5,9	15,5	0,68	29,5	51,5	25,8	18	0,46
<b>Cr</b>	35,3	66,2	57,8	7,93	108	17,6	60,9	2,47	436	616	125	69	3,1

<b>Cs</b>	30,6	2,08	0,26	0,07	1,07	10,6	7,6	1,06	4,63	0,87	0,51	10,9	25
<b>Cu</b>	426	43,4	85,7	1,41	1117	1,67	40,8	0,78	29,7	8,6	11,4	62,9	1,36
<b>Dy</b>	2,22	3,01	1,56	0,814	2,86	4,44	5,11	0,036	2,8	2,5	0,6	6,57	6,63
<b>Er</b>	1,07	1,57	1,04	-	1,48	2,57	1,15	0,034	1,48	1,2	0,36	3,59	4,36
<b>Eu</b>	0,686	0,82	0,62	0,176	0,81	0,7	1,22	0,59	0,93	0,86	0,59	1,27	0,14
<b>F</b>	3200	286	133	246	259	439	598	16	223	-	-	589	1109
<b>Fe (%)</b>	-	4,62	10,53	-	-	1,4	-	0,04	4,34	-	-	-	0,54
<b>Ga</b>	-	16,3	17,9	-	-	16,5	-	17,9	16,9	7,9	15,9	-	17,9
<b>Gd</b>	-	2,96	1,61	-	-	4,08	-	0,072	3,06	2,7	0,48	-	5,83
<b>Ge</b>	-	-	1,01	-	-	1,5	-	-	1,05	-	-	-	1,88
<b>Hf</b>	3,21	3,42	0,88	0,0897	2,7	3,59	4,63	0,19	2,86	1,4	0,25	3,78	5,14
<b>Hg (ppb)</b>	254	1,9	4,2	9,5	106	4,1	67	1,7	1,8	1,9	1,9	142	0,9
<b>Ho</b>	0,443	0,51	0,33	0,42	0,678	0,82	0,688	0,021	0,5	0,53	0,15	1,06	1,39
<b>I</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	0,005	-	-	-	0,067
<b>In</b>	-	-	-	-	-	0,025	-	-	-	-	-	-	-
<b>Ir (ppb)</b>	-	0,014	-	-	-	-	-	-	0,013	-	-	-	0,0022
<b>K (%)</b>	-	1,17	0,2	-	-	3,29	-	10,74	1,5	-	-	-	3,69
<b>La</b>	19,8	9,33	3,6	7,93	11,3	21,3	29,3	0,63	15,8	7,9	1,5	40,6	16,3
<b>Li</b>	151	14,5	4,59	0,4	19,2	79,5	50,7	2,19	27,3	12,1	15,7	51,5	79,2
<b>Lu</b>	0,196	0,32	0,15	0,0494	0,252	0,44	0,442	0,02	0,27	0,17	0,062	0,571	0,88
<b>Mg (%)</b>	-	2,24	4,73	-	-	0,42	-	-	4,58	-	-	-	0,02
<b>Mn (%)</b>	-	0,081	0,146	-	-	0,044	-	0,001	0,084	-	-	-	0,087
<b>Mo</b>	-	1,89	0,59	0,78	11,5	0,45	0,823	0,21	0,6	0,77	0,42	2,19	3,35
<b>Na (%)</b>	-	2,37	0,89	-	-	2,51	-	1,77	2,31	-	-	-	2,96
<b>Nb</b>	7,8	3,41	3,34	0,4	4,56	11,4	9,53	0,7	9,47	4,2	1,9	15,8	18,7
<b>Nd</b>	15,7	12,3	5,47	5,25	13,2	20,4	28,8	0,33	13,9	11,6	1,8	35,7	20,4
<b>Ni</b>	19,6	32,2	25,4	2,9	92,8	6,91	37,6	1,38	130	58,2	13,6	35	1,99
<b>Os (ppb)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>P (%)</b>	-	0,051	0,024	-	-	0,036	-	-	0,064	-	-	-	0,005
<b>Pb</b>	82,1	7,7	1,92	0,95	146	26,4	17,4	48,7	19,2	2,6	1,5	43,7	21,5
<b>Pd (ppb)</b>	3,2	1	0,18	<0,2	21,2	<0,2	0,8	<0,2	0,5	-	-	3	<0,2
<b>Pr</b>	3,09	2,4	1,13	0,956	2,4	5,63	6,07	0,088	3,84	2,3	0,39	8,53	4,75
<b>Pt (ppb)</b>	1,3	1,7	<0,5	<0,5	16,7	<0,5	1,3	<0,5	1,3	-	-	1,4	<0,5

<b>Ra (ppt)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Rb</b>	285	36,7	6,87	1,75	26,9	178	117	218	72,9	14,4	2,9	147	303
<b>Re (ppb)</b>	-	0,65	0,27	-	-	0,015	-	-	0,063	-	-	-	0,023
<b>Rh</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Ru (ppb)</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>S</b>	399	214	1910	90,5	13100	11	1467	2,8	8	567	599	1052	9,6
<b>Sb</b>	2,78	0,32	0,085	0,036	12,5	0,048	0,933	0,04	0,14	0,067	0,12	1,68	1,51
<b>Sc</b>	10,5	22	35,8	0,136	17,5	6,21	16,7	0,089	19,6	77,6	24,7	15,9	5,59
<b>Se</b>	1,29	-	0,15	0,0468	18,8	-	0,588	-	-	-	-	0,641	0,0028
<b>Si (%)</b>	-	29,11	20,41	-	-	33,8	-	30,52	26,37	-	-	-	35,38
<b>Sm</b>	3,26	3,05	1,49	0,788	2,68	4,53	6,02	0,11	3,11	3,1	0,51	7,87	5,63
<b>Sn</b>	195	0,95	0,48	-	32,5	4,47	2,5	0,13	1,68	0,92	0,48	5,7	3,51
<b>Sr</b>	58,7	287	327	116	202	187	193	200	248	153	438	67,5	8,11
<b>Ta</b>	0,687	0,27	0,18	0,009	0,515	1,9	0,842	0,045	0,8	0,23	0,29	1,57	2,29
<b>Tb</b>	0,368	0,52	0,29	0,116	0,44	0,81	0,717	0,009	0,44	0,52	0,15	1,23	1,1
<b>Te</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Th</b>	7,79	3,25	0,48	0,0429	2,33	12,8	9,97	0,31	5,03	1,4	0,19	19,5	31,4
<b>Ti (%)</b>	-	0,42	0,96	-	-	0,15	-	0,003	0,4	-	-	-	0,04
<b>Tl</b>	-	0,23	0,066	0,003	-	0,98	0,633	1,1	0,32	-	-	1,17	1,85
<b>Tm</b>	0,155	0,28	0,16	0,059	0,23	0,38	0,27	0,05	0,28	0,19	0,059	0,531	0,74
<b>U</b>	1,66	1,18	0,13	0,858	1,1	4,69	2,63	0,078	2,21	0,58	0,041	3,83	10,9
<b>V</b>	70,4	169	635	3,14	125	22,7	131	4,86	126	228	174	117	3
<b>W</b>	179	8,07	0,81	-	-	12,4	2,47	4,3	0,99	-	1,6	3,99	1,8
<b>Y</b>	14,9	21,2	10,4	10,3	17,4	32,1	30	2,67	18,3	13,7	4,5	40	51,1
<b>Yb</b>	1,4	2,16	1,06	0,323	1,67	2,7	2,81	0,045	1,62	1,2	0,39	3,99	5,33
<b>Zn</b>	136	67,7	109	35,4	2056	36,5	108	1,4	64,7	61,8	48,5	152	27,8
<b>Zr</b>	124	118	32,8	6,21	111	118	174	6,73	116	48,3	11,6	137	96,3



## ANEXO II

**Tabla II (a):** Preparación de muestras de referencia con HgS rojo de aproximadamente 800ppm.

Matriz	Peso matriz añadida (g)	HgS puro añadido (mg)	Concentración Hg (ppm)
P1 - JSd3	1,1723	1,1	809
P2 - JA3	1,1909	1,1	797
P3 - JGb1	1,1894	1,1	798
P4 - JDo1	1,1911	1,1	796
P5 - JSd2	1,2951	1,2	733
P6 - JG1a	1,1973	1,1	792
P7 - JS1.1	1,1909	1,1	797
P9 - JF2	1,2941	1,2	733
P10- JA2	1,0759	1,0	863
P11 - JH1	1,1861	1,1	800
P12 - JGb2	1,1885	1,1	798
P14 - JLK1	1,2979	1,2	731
P15 - JR2	1,1883	1,1	798
P16 - BCR COQUE N°1	1,0743	1,0	883
P20 - BCR Sewage Sludge 145-R	1,1777	1,1	806
P27 - B.C.S. 367	1,1928	1,1	795

**Tabla II (b):** Estimación de la concentración de Hg a diferentes masas

Masa muestra (mg)	Conc. Hg (ppm)	Masa Hg (ng)
5	800	4
15	800	12
30	800	24
5	400	2
15	400	6
30	400	12
5	200	1
15	200	3
30	200	6
5	100	0,5
15	100	1,5
30	100	3
5	50	0,25
15	50	0,75
30	50	1,5

### ANEXO III

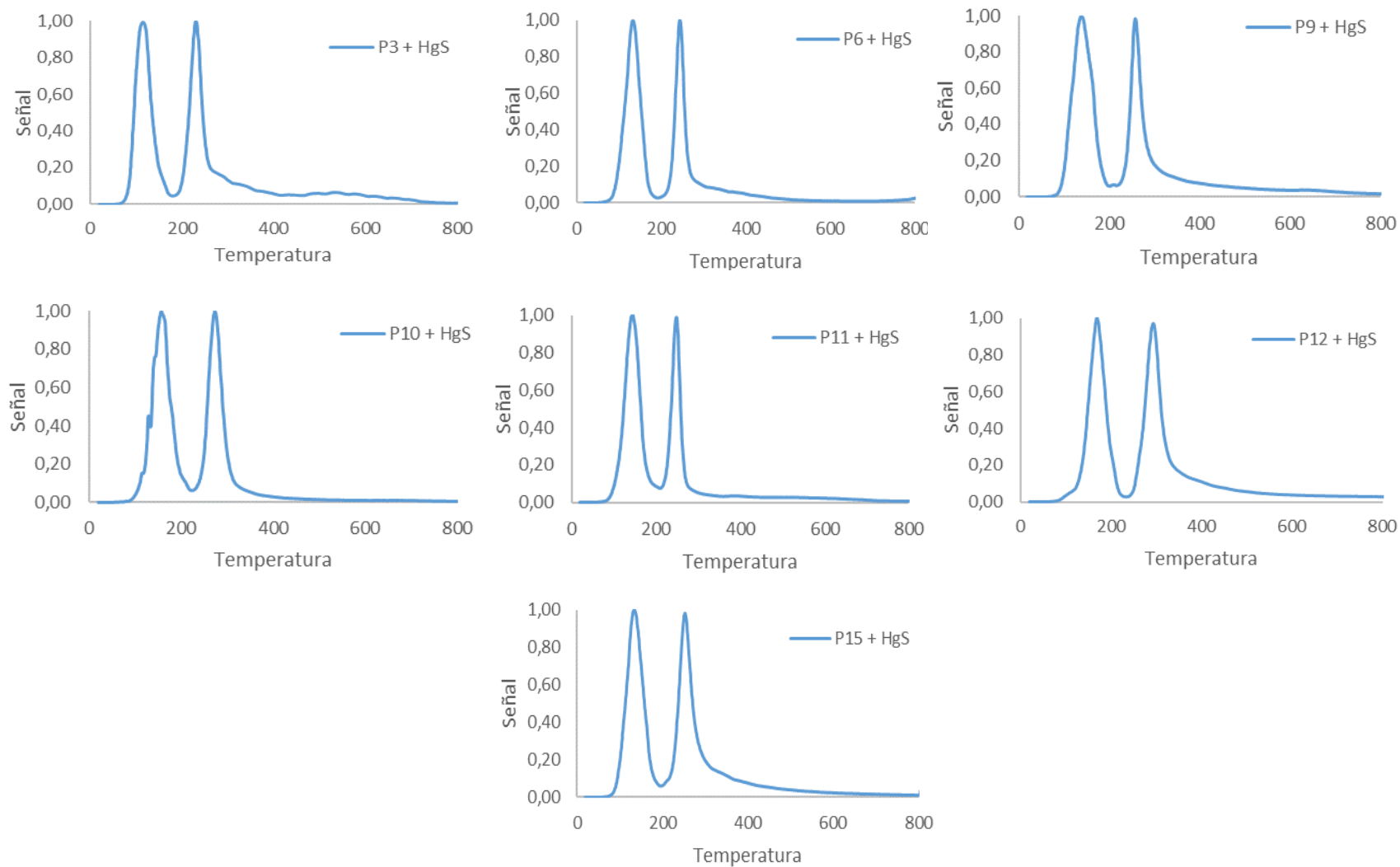
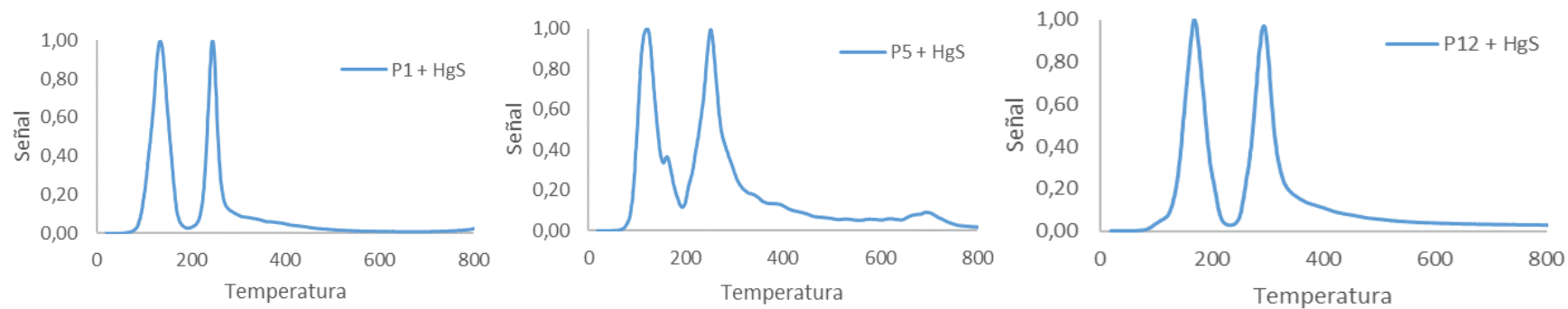
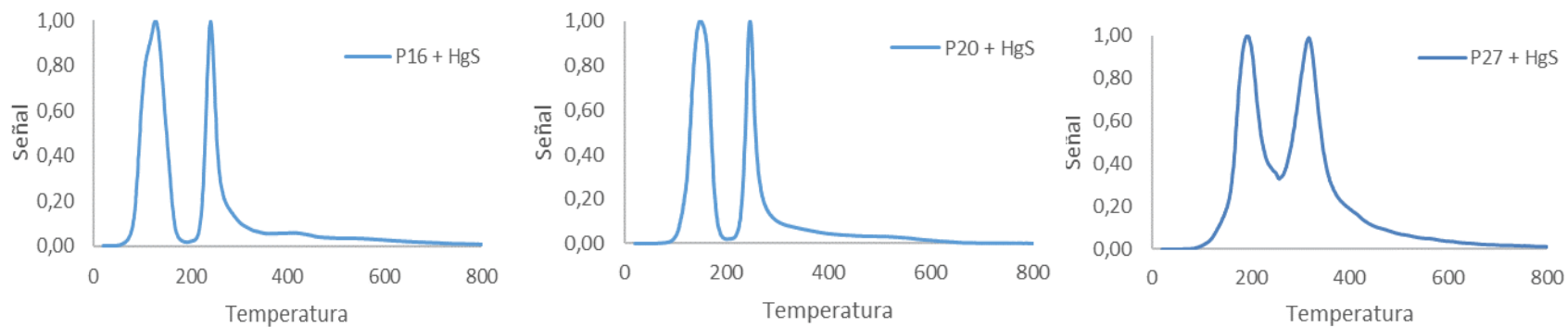


Figura 1 (a): Estudio de la influencia de la matriz. Concentración alta y masa alta. Minerales y rocas



**Figura 1 (b):** Estudio de la influencia de la matriz. Concentración alta y masa alta. Sedimentos



**Figura 1 (c):** Estudio de la influencia de la matriz. Concentración alta y masa alta. Coque.

**Figura 1 (d):** Estudio de la influencia de la matriz. Concentración alta y masa alta. Lodo de depuradora.

**Figura 1 (e):** Estudio de la influencia de la matriz. Concentración alta y masa alta. Escoria de alto horno.

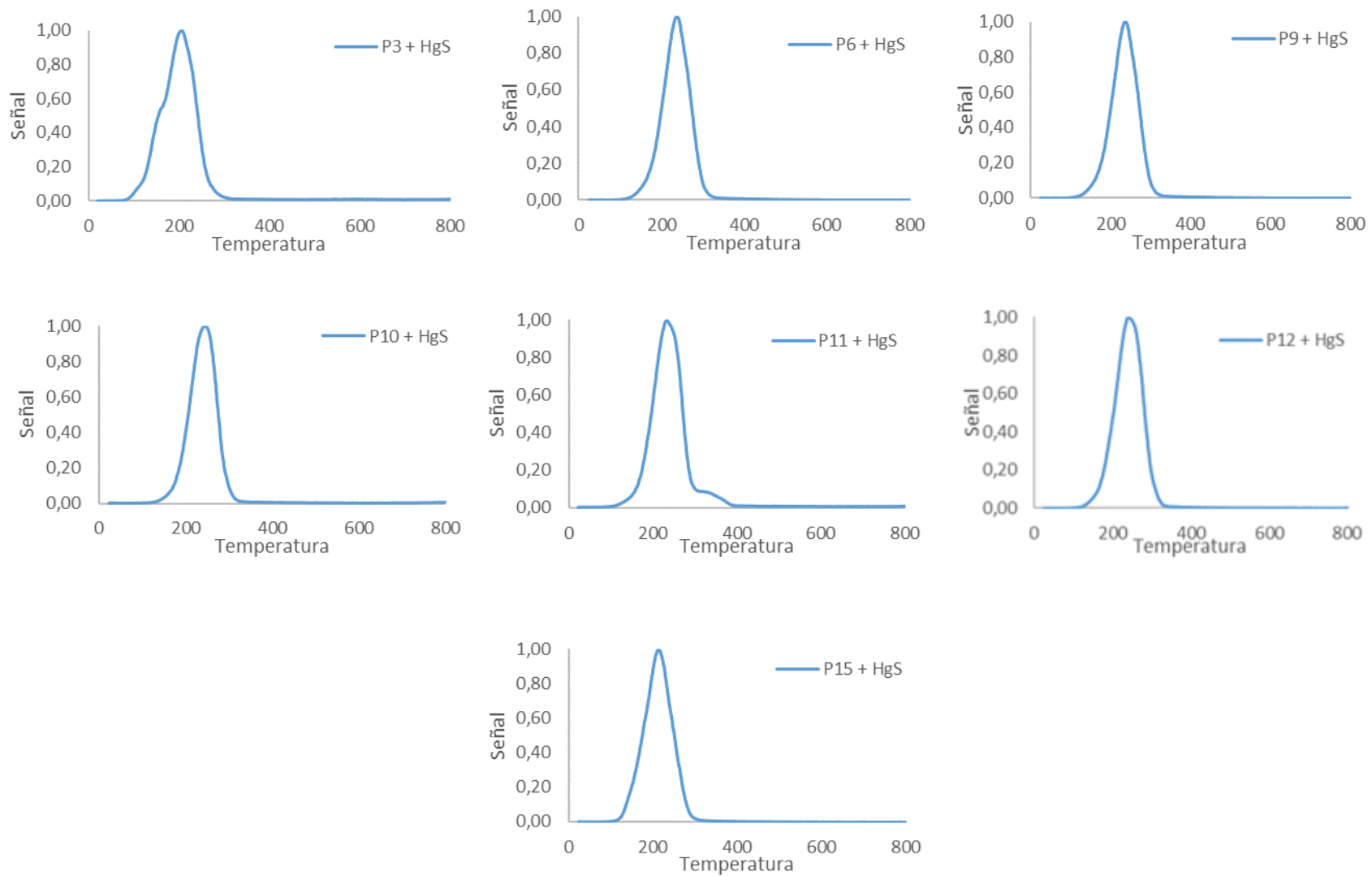
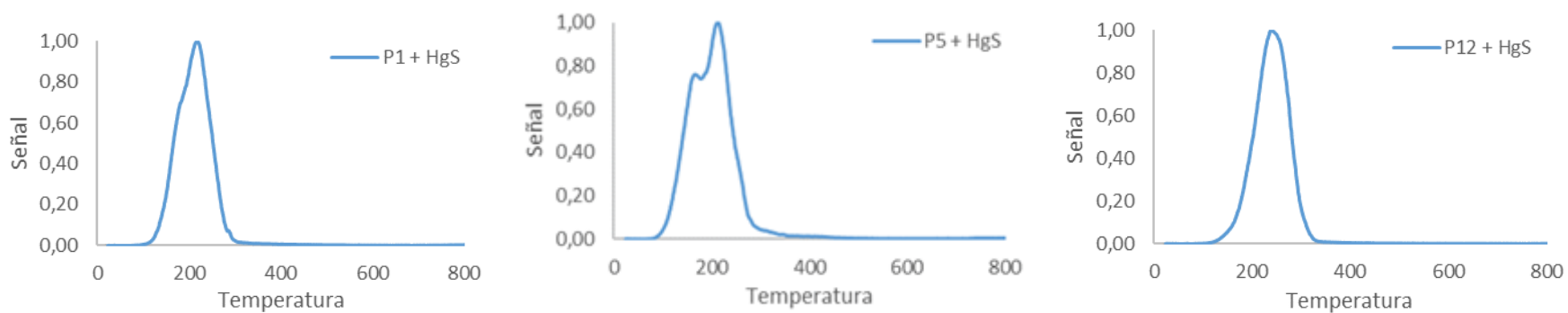
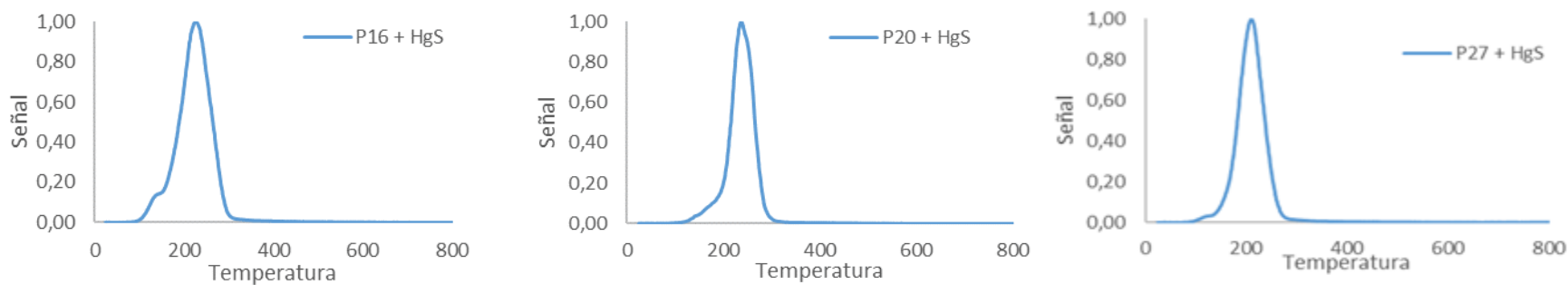


Figura 2 (a): Estudio de la influencia de la matriz. Concentración baja y masa baja. Minerales y rocas.



**Figura 2 (b):** Estudio de la influencia de la matriz. Concentración baja y masa baja. Sedimentos



**Figura 2 (c):** Estudio de la influencia de la matriz. Concentración baja y masa baja. Coque.

**Figura 2 (d):** Estudio de la influencia de la matriz. Concentración baja y masa baja. Lodo de depuradora.

**Figura 2 (e):** Estudio de la influencia de la matriz. Concentración baja y masa baja. Escoria de alto horno.