

APLICACION DE LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X  
AL ANALISIS DE PINTURAS ANTIINCRUSTANTES

II. DETERMINACION DE MERCURIO

Dr. Claudio L. Miniussi

Tco. Qco. Raúl Pérez

---

## INTRODUCCION

---

En un trabajo anterior (1) se describe la técnica para la determinación conjunta de cobre y arsénico en pinturas antiincrustantes aplicando la espectrometría por fluorescencia de rayos X. La destrucción previa de materia orgánica por vía húmeda, es utilizada a fin de obtener una solución donde la determinación de los citados elementos se realiza mediante el método del standard interno, el cual es agregado a las soluciones problema, comparando las lecturas de fluorescencia con soluciones standard preparadas sintéticamente.

En el caso de la determinación de mercurio, al igual que para la determinación de cobre y arsénico, no es posible efectuar la misma directamente sobre la muestra problema de pintura tal cual llega al laboratorio, ello se debe a la dificultad de preparar patrones de composición conocida para construir la curva calibrada, por lo complicado de la matriz y por la alta concentración de los elementos que la forman, los cuales provocan grandes interferencias.

Como en el caso mencionado de cobre y arsénico, el problema se resuelve, llevando la muestra a solución acuosa, mediante un método adecuado de destrucción o simplificación de materia orgánica, que evite pérdidas de mercurio.

---

## PARTE EXPERIMENTAL

---

### 1. Estudio de interferencias

El efecto de las interferencias que podrían ocasionar la presencia de hierro, cobre, cinc y plomo (componentes habituales del pigmento de las pinturas antiincrustantes) en las soluciones que se obtienen luego de la destrucción de las pinturas, donde se va a determinar mercurio, ha sido estudiado en solu-

ciones sintéticas, de composición semejante a las que se obtendrían a partir de las pinturas antiincrustantes.

Como standard interno para la determinación de mercurio en las soluciones problema, se utilizó el bismuto, el cual es agregado en igual concentración en las soluciones en estudio y en las soluciones patrones utilizadas para la construcción de la curva calibrada. Para las lecturas se eligió la línea  $L\alpha_1$  del mercurio y la línea  $L\alpha_1$  del bismuto. La relación de las intensidades:

$$\frac{I \text{ Hg } L\alpha_1}{I \text{ Bi } L\alpha_1}$$

es graficada contra la concentración de mercurio.

Las condiciones de trabajo en el espectrofotómetro de rayos X fueron las siguientes:

Anodo de cromo, 40 Kv y 20 mA  
Colimador grueso  
Contador de centelleo (tensión 1 000 v)  
Muestra sobre Mylar y en el aire  
Tiempo fijo, 64 seg  
Factor de escala, 64  
Sin discriminar  
Cristal, fluoruro de litio  
Mercurio, línea  $L\alpha_1$  : pico  $2\theta = 35,9^\circ$   
fondo  $2\theta = 35,2^\circ$   
Bismuto, línea  $L\alpha_1$  : pico  $2\theta = 32,9^\circ$   
fondo  $2\theta = 32,2^\circ$

En la tabla I figuran los valores correspondientes al estudio de las interferencias que podrían ser producidas por la presencia de plomo y cinc. Las soluciones fueron preparadas a partir de soluciones tipo de mercurio, de plomo y de cinc. Las cantidades de elementos interferentes y de mercurio que figuran en la tabla I están expresadas en mg por 50 ml de solución, a la cual se agregó además 5 ml de solución de nitrato de bismuto al 1 % y 5 ml de ácido nítrico 1:1. Las soluciones patrones para construir la curva de calibración se prepararon con igual concentración de bismuto y ácido nítrico, variando la concentración de mercurio.

T A B L A I

| Nº | Concentración<br>de Zn (en ZnO)<br>mg/50 ml | Concentración<br>de Pb (en PbO)<br>mg/50 ml | Concentración de Hg(en HgO) |                        |
|----|---|---|-----------------------------|------------------------|
|    |   |   | Agregado                    | mg/50 ml<br>Encontrado |
| 1  | 25  | -   | 25,5                        | 25,2                   |
| 2  | 50  | -   | 25,0                        | 25,2                   |
| 3  | 100   | -   | 25,0                        | 25,4                   |
| 4  | -   | 25  | 25,0                        | 25,0                   |
| 5  | -   | 50  | 25,0                        | 25,0                   |
| 6  | -   | 100   | 25,0                        | 24,2                   |

T A B L A II

| Nº | Concentración<br>de Fe(en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )<br>mg/50 ml | Concentración<br>de Cu (en CuO)<br>mg/50 ml | Concentración de Hg(en HgO)<br>mg/50 ml | Agregado | Encontrado |
|----|--|---|---|----------|------------|
| 1  | 100  | -   | -                                       | 25,0     | 25,4       |
| 2  | 200  | -   | -                                       | 25,0     | 24,7       |
| 3  | -  | 100   | -                                       | 25,0     | 29,3       |
| 4  | -  | 200   | -                                       | 25,0     | 29,6       |

T A B L A     III

| Nº | Concentración de elementos interferentes<br>en mg/50 ml |     |     | Concentración de mercurio<br>en Hg0 mg/50 ml |          |            |
|----|---|-----|-----|--|----------|------------|
|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          | CuO | PbO | ZnO  | Agregado | Encontrado |
| 1  | 50  | 200 | 25  | 25   | 15,0     | 14,8       |
| 2  | 150   | 100 | 25  | 25   | 15,0     | 14,9       |
| 3  | 100   | 150 | 25  | 25   | 30,0     | 29,5       |
| 4  | 200   | 50  | 25  | 25   | 30,0     | 30,0       |
| 5  | 100   | 100 | 50  | 50   | 30,0     | 30,2       |
| 6  | 200   | 200 | 25  | 25   | 30,0     | 29,3       |

Para las soluciones que tienen plomo, la lectura del fondo para la línea del bismuto se efectuó a  $2\theta = 38^\circ$  mientras que para el cinc se efectuó a  $2\theta = 35,2^\circ$ .

Una experiencia similar se realizó para estudiar la influencia de la presencia de cobre y de hierro en la solución problema. Los resultados obtenidos se exponen en la tabla II.

De acuerdo a estos valores, se ve que la presencia de cobre interfiere exaltando la emisión de fluorescencia del mercurio, que se traduce en valores altos.

Se repitieron los ensayos de interferencias pero agregando en las soluciones patrones de la curva de calibración los elementos cuya interferencia se estaba estudiando. En la tabla III figuran los valores obtenidos.

Las soluciones patrones que permitieron construir la curva para el cálculo de los valores encontrados en la tabla III además del mercurio y bismuto como standard interno contienen disueltos 150 mg de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 150 mg de  $\text{CuO}$ , 50 mg de  $\text{PbO}$  y 50 mg de  $\text{ZnO}$  por cada 50 ml de solución. De acuerdo a los valores de mercurio encontrado se ve la necesidad de preparar las soluciones patrones con el agregado de los elementos que pueden interferir, tratando de obtener una matriz lo más aproximada posible a la de las soluciones problemas.

## 2. Método de ataque

Se han efectuado ensayos a fin de comprobar que no hay pérdidas de mercurio por volatilización durante el ataque de la muestra. A tal efecto se utilizó una pintura con sobreagregado de mercurio. Se ensayó calentamiento con ácido nítrico concentrado en un erlenmeyer con y sin refrigerante a reflujo. En el primer caso la recuperación fue del 100 % y en el segundo del 76 %.

## 3. Técnica propuesta

Introducir 2 g de muestra en un erlenmeyer de boca esmerilada que pueda ajustar un refrigerante a reflujo, agregar 30 ml de ácido nítrico concentrado y calentar a reflujo duran-

te una hora, dejar enfriar, trasvasar a un matraz de 100 ml, enrasar con agua destilada y dejar sedimentar. Filtrar una porción y tomar 25 ml del filtrado, llevarlo a un matraz de 50 ml, agregar 5 ml de solución de subnitrito de bismuto al 1 % y 5 ml de ácido nítrico 1:1 (para evitar la hidrólisis del bismuto).

La solución así obtenida se lleva al espectrómetro de rayos X y se mide la intensidad de emisión de la línea  $L\alpha_1$  de Hg y de la línea  $L\alpha_1$  de Bi. De la relación de esos dos valores y con el auxilio de la curva de calibración se calcula el por ciento de mercurio en la muestra.

Las soluciones patrones para construir la curva calibrada se preparan de la siguiente manera: en cuatro matraces de 50 ml se agregan respectivamente 2,5; 5,0; 7,5 y 10 ml de una solución de mercurio tipo, de concentración 5 mg/ml en HgO. Además se agrega 7,5 ml de solución de hierro (de 20 g/l en  $Fe_2O_3$ ), 7,5 ml de solución de cobre (de 20 g/l en CuO), 2,5 ml de solución de cinc (de 20 g/l en ZnO), 2,5 mo de solución de plomo (de 20 g/l en PbO), 5 ml de solución de subnitrito de bismuto al 1 % y 5 ml de ácido nítrico 1:1.

Estas soluciones corresponden a composiciones equivalentes a las obtenidas a partir de pinturas de la siguiente composición:  $Fe_2O_3$  30 %, CuO 30 %, ZnO 10 %, PbO 10 % y concentraciones en HgO de 2,5; 5,0; 7,5 y 10 %.

#### 4. Resultados

La aplicación de este método a pinturas antiincrustantes fue realizada sobre muestras exentas de mercurio, a las cuales se agregaron cantidades conocidas de dicho elemento, dado que la determinación de mercurio por vía química, en un medio complejo como el que resulta de la destrucción de la muestra por vía húmeda, ofrece dificultades para su valoración. La muestra de pintura fue preparada en el laboratorio y la ausencia de mercurio en la misma fue confirmada aplicando directamente el ensayo cualitativo por fluorescencia de rayos X, sin ataque previo. El agregado de mercurio a la pintura, se realizó sobre la muestra ya pesada y lista para el ataque, bajo la forma de solución de nitrato de mercurio, de manera que el con-



T A B L A IV

| Nº | Mercurio agregado<br>en HgO % | Mercurio encontrado<br>en HgO % |
|----|-------------------------------|---------------------------------|
| 1  | 1,00                          | 1,00                            |
| 2  | 2,00                          | 2,10                            |
| 3  | 3,00                          | 3,00                            |
| 4  | 4,00                          | 4,00                            |
| 5  | 5,00                          | 4,94                            |
| 6  | 6,00                          | 5,92                            |
| 7  | 7,00                          | 7,08                            |
| 8  | 8,00                          | 8,12                            |

tenido de mercurio en HgO variara de 1 a 8 % en la pintura. Los resultados obtenidos figuran en la tabla IV.

---

#### CONCLUSIONES

---

Se propone una técnica para la determinación cuantitativa de mercurio en pinturas antiincrustantes, por fluorescencia de Rayos X, que se caracteriza:

a) por la simplicidad tanto en el ataque de la muestra como en la determinación de mercurio en la solución resultante;

b) por el escaso tiempo que demandan las determinaciones;

c) por el bajo error en los resultados, que no supera el 0,12 % en valor absoluto en las muestras de más alta concentración.

---

REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

---

1. Miniussi, C. L. y R. H. Pérez - Aplicación de la fluorescencia de rayos X al análisis de pinturas antiincrustantes. I determinación conjunta de cobre y arsénico. L.E.M.I.T., 4-1969, 187/198 (Serie II, nº 148).