

PRUEBAS PRELIMINARES DE PRECONCENTRACIÓN Y ELIMINACIÓN DE MATRIZ EN MUESTRAS DE AGUA DE MAR PARA SU ANÁLISIS POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X EN REFLEXIÓN TOTAL

Olivera P.¹ polivera@ipen.gob.pe; Quijandría S.²; Mendoza P.¹ pmendoza@ipen.gob.pe; Montoya E.¹ emontoya@ipen.gob.pe

(1) Departamento de Química – IPEN / Lima, Perú
(2) E.A.P Química, Universidad Nacional Federico Villarreal

RESUMEN

Se ha comprobado experimentalmente, luego de varias pruebas preliminares, que la técnica más adecuada de separación, preconcentración y recuperación de Co, Ni, Cu, Zn y Pb en muestras de agua de mar, para su determinación cuantitativa utilizando la técnica de Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total, es la de acomplejamiento con *Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate (APDC)* y extracción con *Methyl Isobutyl Ketone (MIBK)*; también, se ha determinado que a pH=3.5 y APDC al 2 % el acomplejamiento de estos metales es mas eficiente; se ha comprobado, mediante la técnica de activación neutrónica, el alto porcentaje de separación (98 a 99 %) de la sal con este procedimiento. Finalmente, se han elaborado curvas de calibración que se ha aplicado en el análisis de una muestra de control y tres muestras reales de agua de mar, proporcionada por IMARPE.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua de mar de nuestro litoral peruano, provocada por la incorporación de productos químicos, residuos industriales o aguas residuales deterioran su calidad y perjudican al hombre indirectamente al consumir los productos biológicos marinos que absorben los elementos metálicos tóxicos presentes en el agua.

La técnica de análisis por Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total es una técnica analítica multielemental lo suficientemente sensible y confiable para la determinación de analitos presentes en niveles de trazas, por lo que, el objetivo del presente trabajo es implementar una técnica adecuada para eliminar la matriz salina del agua de mar para lograr la determinación cuantitativa de elementos metálicos presentes en este tipo de muestras.

2. INSTRUMENTACIÓN

Sistema de análisis de Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total (FRXRT), constituido por:

1. Un Generador de Rayos X 760 Marca SIEMENS Modelo KRISTALLOFLEX.
2. Un Tubo de Rayos X con Ánodo de Molibdeno.
3. Unidad de Reflexión Total.
4. Detector de Germanio Planar marca CANBERRA.
5. Pre amplificador Modelo 2008 Marca CANBERRA.
6. Fuente de alto voltaje Modelo 459 Marca ORTEC.
7. Portanim BNC Modelo AP-2H.
8. Amplificador Modelo 672 Marca ORTEC.
9. Osciloscopio Modelo CS-1830 Marca TRIO.
10. Tarjeta multicanal Modelo PCA (NUCLEUS) incorporado a una computadora AT/ 386 Marca DATAWORLD con procesador matemático (monitor Modelo VGA Marca VIEWSONIC).

SOFTWARE

1. Nucleus PCA II Software para adquisición de datos (espectros).
2. Quantitative X - Ray Analysis System (QXAS) Versión 3.5 Software para tratamiento de espectros.

3. PRUEBAS DE PRELIMINARES

Con la finalidad de determinar las mejores condiciones de trabajo que permitan obtener los más altos porcentajes de recuperación de los analitos, después del proceso de preconcentración de la muestra, se realizó una serie de pruebas, para lo cual se preparó agua de mar sintética con las sales que predominan en el agua de mar real, NaCl (2.55%) + MgCl₂.6H₂O (1.39%) + Na₂SO₄ [1], con analitos de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As,

Se y Pb en una concentración aproximada de 1 ppb.

1. *Determinación de pH y Concentración del acomplejante óptimos, para lograr un mejor preconcentración con Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate (APDC) y filtrado en Membrana Nucleopore y disolución en HNO₃ suprapuro del precipitado.*

Tabla 1. Concentraciones calculadas para diferentes combinaciones de pH y concentración de APDC.

	pH 2,5	pH 3,0	pH 3,5	pH 4,0	pH 4,5
	<u>A1</u>	<u>B1</u>	<u>C1</u>	<u>D1</u>	<u>E1</u>
0,5 %	Se: -- Cr: 0.2 ppb Cu: 0.3 ppb	Se: -- Cr: 0.1 ppb Cu: 0.3 ppb	Se: -- Cr: 0.1 ppb Cu: --	Se: -- Cr: 0.1 ppb Cu: 0.5 ppb	Se: -- Cr: 0.1 ppb Cu: 0.4 ppb
A	Co: 0.3 ppb	Co: --	Co: 0.5 ppb	Co: 0.1 ppb	Co: --
P	Mn: 0.2 ppb	Mn: --	Mn: --	Mn: --	Mn: 0.1 ppb
D	Ni: 0.2 ppb	Ni: --	Ni: 0.1 ppb	Ni: 0.1 ppb	Ni: 0.1 ppb
C	Zn: 0.4 ppb As: -- Pb: --	Zn: 3.0 ppb As: 0.7 ppb Pb: --	Zn: 2.3 ppb As: -- Pb: --	Zn: 3.6 (?) As: -- Pb: --	Zn: 1.8 ppb As: -- Pb: --
1,0 %	<u>A2</u>	<u>B2</u>	<u>C2</u>	<u>D2</u>	<u>E2</u>
A	Se: -- Cr: 0.2 ppb Cu: -	Se: -- Cr: 0.1 ppb Cu: 0.2 ppb	Se: -- Cr: 0.1 ppb Cu: 1,0 ppb	Se: -- Cr: 0.1 ppb Cu: 0.8 ppb	Se: -- Cr: 0.1 ppb Cu: 0.4 ppb
P	Co: 0.2 ppb	Co: --	Co: 1,1 ppb	Co: 0.2 ppb	Co: 0.2 ppb
D	Mn: --	Mn: --	Mn: --	Mn: --	Mn: 0.1 ppb
C	Ni: -- Zn: 1.0 ppb As: -- Pb: --	Ni: -- Zn: 3.4 ppb As: -- Pb: --	Ni: 1.1 ppb Zn: 9.2 ppb As: 0.2 ppb Pb: 0.9 ppb	Ni: -- Zn: 3.8 ppb As: -- Pb: --	Ni: 0.9 ppb Zn: 2.9 ppb As: -- Pb: --
1,5 %	<u>A3</u>	<u>B3</u>	<u>C3</u>	<u>D3</u>	<u>E3</u>
A	Se: -- Cr: 0.2 ppb Cu: 0.2 ppb	Se: -- Cr: 0.2 ppb Cu: 0.1 ppb	Se: -- Cr: 0.1 ppb Cu: 1,1 ppb	Se: -- Cr: 0.6 ppb Cu: 0.3 ppb	Se: -- Cr: 0.6 ppb Cu: 0.8 ppb
P	Co: --	Co: 0.6 ppb	Co: 1,0 ppb	Co: 0.2 ppb	Co: 0.3 ppb
D	Mn: 0.2 ppb	Mn: 0.1 ppb	Mn: --	Mn: 0.1 ppb	Mn: 0.1 ppb
C	Ni: 0.1 ppb Zn: 3.0 ppb As: 0.1 ppb Pb: --	Ni: -- Zn: 2.2 ppb As: 0.1 ppb Pb: --	Ni: 0.8 ppb Zn: 1.7 ppb As: 0.2 ppb Pb: 1,0 ppb	Ni: 0.1 ppb Zn: 5.3 ppb As: 0.1 ppb Pb: --	Ni: 0.6 ppb Zn: 2.9 ppb As: -- Pb: --

Bajo las condiciones **C2** (pH 3,5 y APDC: 1%) y **C3** (pH 3,5 y APDC 1,5%) se obtuvieron las concentraciones más cercanas al añadido a la solución de partida para Cu, Co, Ni, Zn y Pb.

2. *Determinación del porcentaje de recuperación de analitos acomplejados con APDC, separados mediante filtrado y disolución en HNO₃ suprapuro.*

Tabla 2. Porcentajes de Recuperación de elementos preconcentrados con APDC y filtrados.

cc (ppb)	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
1	104.95	101.65	105.30	106.58	41.33
5	85.75	86.77	88.20	87.00	45.67
10	69.24	85.04	87.34	84.40	75.40
50	69.20	85.00	87.08	76.53	94.04
100	68.00	75.08	87.00	73.57	95.58

Se observa, para la mayoría los porcentajes de recuperación están por debajo del 100%.

3. *Determinación del porcentaje de recuperación de analitos acomplejados con APDC y separados mediante extracción con Methyl Isobutyl Ketone (MIBK).*

Tabla 3. Porcentajes de Recuperación de Elementos preconcentrados con APDC y extraídos con MIBK, calculados utilizando activación neutrónica.

cc (ppb)	Co	Ga	Cu	Zn
5	98.00	98.00	100.00	92.00
10	100.00	98.50	100.00	92.00
50	100.00	99.00	100.00	100.00
100	100.00	99.00	100.00	100.00

Se aprecia un alto % de recuperación de los analitos, incluido el Ga, que se utilizará como estándar interno.

4. *Verificación del grado de separación del NaCl.*

Tabla 4. Porcentaje de separación de Na y Cl en el proceso de preconcentración de agua de mar, mediante la técnica de activación neutrónica.

	Na (ppm)	Cl(ppm)
Solución de Agua de Mar		
Sintética Inicial	10884	16000
Solución Preconcentrada (de 100 a 1 mL)	350	89
% de separación	98	99

El porcentaje de separación del Na y del Cl luego de la adición de APDC es superior al 98%, por lo tanto, la separación de la matriz salina es efectiva para el método propuesto.

5. *Determinación del Rendimiento del sistema de extracción APDC/MIBK en función de la variación de la concentración de NaCl aplicando Co-60 como radiotrazador.*

Tabla 5. Rendimiento del sistema de extracción APDC/MIBK en función de la concentración de NaCl.

% NaCl	Rendimiento (%)
2.5	98
3.0	97
3.5	98
4.0	97
4.5	100

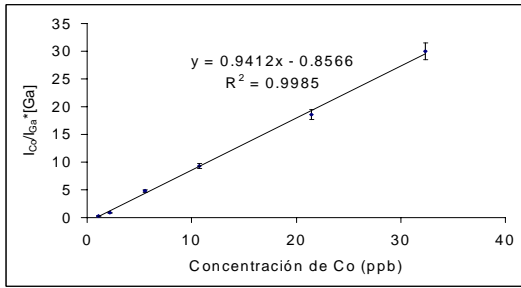


Fig. 1. Curva de calibración para Cobalto en agua de mar

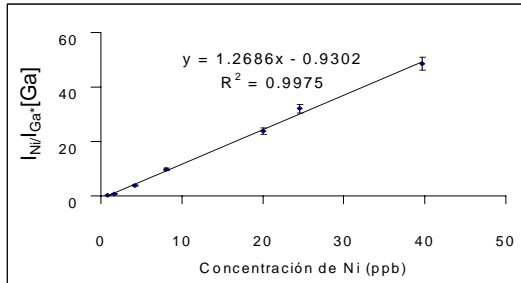


Fig. 2 Curva de calibración para Níquel en agua de mar.

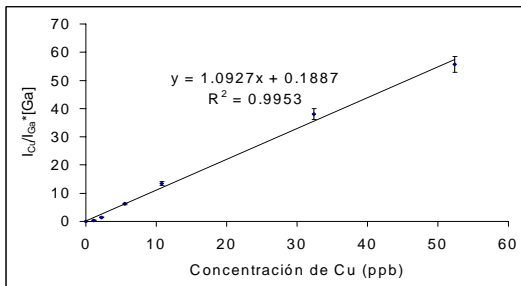


Fig. 3 Curva de calibración para Cobre en agua de mar.

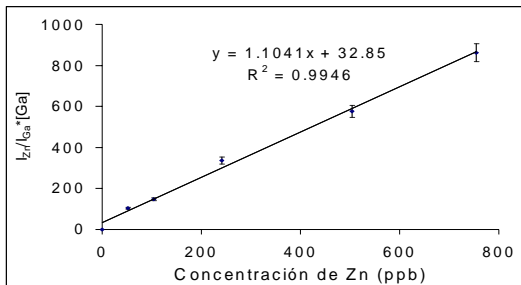


Fig. 4 Curva de calibración para Zinc en agua de mar.

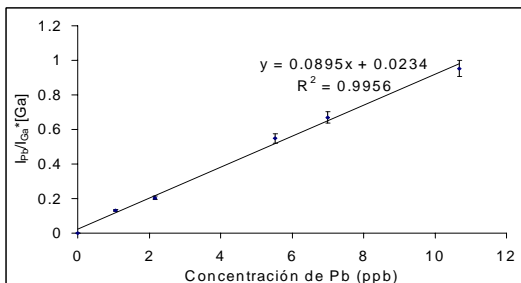


Fig. 5 Curva de calibración para Plomo en agua de mar.

Con lo cual se determina que el nivel de salinidad del agua de mar, no interfiere en la recuperación de los analitos de interés en el proceso de acomplejamiento y extracción.

CURVAS DE CALIBRACIÓN

Preparación de soluciones estándar

Se ha preparado soluciones estándar, en matriz salina, de los analitos Co, Ni, Cu, Zn, Pb. y Ga como estándar interno, en concentraciones de 0, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 50, 70, 100, 250, 500, 750 y 1000 ppb.

Las curvas de calibración de Concentración del analito *i* vs. Intensidad Relativa $I/I_{Ga}*[Ga]$, se muestran en las figuras 1, 2, 3, 4 y 5 para Co, Ni, Cu, Zn y Pb respectivamente.

CONTROL DE CALIDAD

Análisis de muestras ciegas

Se preparó "dos muestras ciegas" cada una con matriz diferente una de NaCl al 3% (MC1) y otra con matriz de NaCl + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + Na_2SO_4 (MC2): En ambos casos, el contenido de analitos en concentración son similares.

Tabla 6. Resultados experimentales de muestras ciegas analizadas por Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total.

	Valor teórico	cc MC1	% error	cc MC2	% error
Co	1.887±0.027	1.91±0.7	1.2	1.75±0.21	-7.2
Ni	1.016±0.009	1.03±0.04	1.4	1.05±0.07	3.3
Cu	1.016±0.009	1.19±0.14	17.4	1.06±0.17	4.3
Zn	4.084±0.054	5.53±0.7	35.4	12.71±3.25 ⁽¹⁾	211.2
Pb	1.887±0.027	2.71±0.15	43.6	2.08±0.18	10.2

APLICACIÓN

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

En un beaker de 500 ml., se coloca 250 ml de muestra con 50 µg de Ga, como estándar interno y se regula el pH a 3.5 con HNO₃ o NH₄(OH) de calidad suprapuro.

Se añaden 5 ml de Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate (APDC) al 2% fresco y se deja reposar por 40 minutos.

Se transfiere la muestra del beaker a una pera de decantación y se añade 5 ml de Methyl Isobutyl Ketone (MIBK) agitando por 35 minutos.

IRRADIACIÓN Y MEDICIÓN

Se depositan 10 µl de la muestra preconcentrada sobre un reflector de cuarzo limpio y se seca la muestra bajo una lámpara infrarroja y se coloca el reflector en la unidad de Reflexión Total y se irradia por 1000 s con 40KV y 15 mA.

⁽¹⁾ Este valor puede deberse a la contaminación de la muestra en su manipulación durante el proceso.

Tabla 7. Resultados obtenidos del análisis de muestras reales, proporcionadas por IMARPE.

Lugar de muestreo	Tumbes	Callao	Ilo
Fecha de muestreo	Dic-00	Nov-00	Nov-00
Elemento	CC(ppb)	CC(ppb)	CC(ppb)
Co	2.54	16.11	2.99
Ni	3.03	20.55	6.96
Cu	18.21	28.97	21.45
Zn	56.31	137.89	558.97
Pb	7.37	12.98	8.41

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De acuerdo con la Tabla 1, el APDC acompleja eficientemente sólo Co, Ni, Cu, Zn y Pb de los elementos añadidos a la solución de inicio, de allí que las pruebas siguientes se hacen sólo en base a ellos.

Con el método de preconcentración de analitos, en una muestra de agua de mar, por acomplejamiento con APDC y posterior filtrado y disolución del precipitado en HNO₃ suprapuro, se obtienen rendimientos que no son lo suficientemente elevados y uniformes (determinados por FRXRT y corroborados con AAN, ver Tabla 2, por lo tanto la filtración no es el modo mas adecuado para la recuperación de los analitos de interés, a diferencia de la extracción de los mismos mediante el uso de Methyl Isobutyl Ketone (MIBK) donde se obtienen % de recuperación de casi el 100% en la mayoría de elementos.

Si bien el Factor de Pre-Concentración (FPC) para el sistema APDC/Filtro es de $250/0.5 = 500$ y para APDC/MIBK es $250/5 = 50$, de acuerdo con la Tabla 3, es preferible este método por su alta recuperación de analitos.

Con al apoyo de la técnica de análisis por activación neutrónica, se ha comprobado que la separación de Na y Cl de la matriz se da casi en un 100%, ver Tabla 4.

La concentración de sal (NaCl) en una muestra de agua de mar, de acuerdo con la Tabla 5, no afecta a la separación de Co, por lo tanto a su determinación cuantitativa.

La técnica análisis por fluorescencia de rayos X en reflexión total, que es una técnica de análisis multielemental lo suficientemente sensible y confiable para la determinación de analitos presentes en niveles de trazas, en muestras con matriz muy liviana, de ahí el gran interés por obtener una técnica de

separación y preconcentración de analitos en muestras de agua de mar, cuyos resultados preliminares se pueden ver en la Tabla 6 con un material de control y en la Tabla 7 con muestras reales.

Se ha dejado para una segunda fase de este trabajo las evaluaciones estadísticas que deben conducir a la validación del método.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. RODIER, J. Análisis de las Aguas. Ediciones Omega. Barcelona, España. 1998.
- [2]. PRANGE, Andreas. Total Reflection X-ray Spectrometry : Method and Aplications. Spectrochimica Acta Vol 48 B No. 2, 1993.
- [3]. GUILLÉN, Oscar. Fuentes, Niveles y Efectos de la Contaminación Marina en el Perú.
- [4]. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Sampling and analytical methodologies for the determination of dissolved and suspended matter in water using nuclear and related analytical techniques. Regional Training Course. Santiago, Chile. 1995.
- [5]. PRANGE, A. and KNOCHER, A. Multielement Determination of Dissolved Heavy Metal Traces in Sea Water by Total Reflection X - Ray Fluorescence Spectrometry Analytica Chimica Acta, 172 Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, 1985.
- [6]. MILLER, James M. Separation Methods in Chemical Analysis Wiley-Interscience Publication New Jersey, USA 1975.