

PRECONCENTRACIÓN Y ATOMIZACIÓN CON TUBO EN LA LLAMA PARA LA DETERMINACIÓN DE CADMIO EN AGUA DE MAR

Elizabeth González Sepúlveda* y Andrea Artigas Fuentes

Departamento de Química Ambiental, Facultad de Ciencias, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Caupolicán 491, Concepción, Chile

José Neira Hinojosa

Departamento de Análisis Instrumental, Facultad de Farmacia, Universidad de Concepción, Calle Edmundo Larenas 183, Concepción, Chile

Recebido em 30/6/10; aceite em 5/10/10; publicado na web em 7/2/11

ON-LINE PRECONCENTRATION SYSTEM COUPLED TO THERMOSPRAY FLAME FURNACE-AAS FOR CADMIUM DETERMINATION AT SUB $\mu\text{g L}^{-1}$ LEVELS IN SEAWATER. A flow injection on-line pre-concentration system coupled to thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) for cadmium determination at sub $\mu\text{g L}^{-1}$ levels in seawater samples was developed. The on-line system was evaluated by analysing cadmium containing in a synthetic seawater matrix (2.5% m/v NaCl, 0.5% m/v MgCl_2 and 0.8% m/v CaCl_2). A sample volume of 2 mL allows determining Cd with a detection limits of 30 ng L^{-1} ($3^* \sigma_{\text{blank}}/\text{slope}$), pre-concentration factor of 34 and repeatability of 1,8% (calculated as RSD, N=8 and containing 200 ng L^{-1} of Cd).

Keywords: cadmium; seawater; TS-FF-AAS.

INTRODUCCION

En los últimos años se han reportado mejoras significativas en los límites de detección de la espectrofotometría de la absorción atómica (AAS) mediante atomización con tubo en la llama en sus variantes denominadas thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS)¹⁻⁴ y beam-injection flame furnace atomic absorption spectrometry (BIFF-AAS).⁵⁻⁷ Dentro de estas mejoras, Wu et al.⁴ ha propuesto una nueva forma de introducción de muestra en TS-FF-AAS y Lobo et al.,⁸ ha presentado importantes resultados del uso de la mezcla de gases de óxido nitroso-acetileno para la determinación de estaño. Por otro lado, variadas aplicaciones de la TS-FF-AAS han sido investigadas, tales como: las determinaciones de los metales trazas Cd, Pb y Zn tanto en muestras biológicas^{9,10} y alimentos,¹¹⁻¹³ como también en algunas matrices marinas^{14,15} y Cd y Pb en muestras de tabaco brasilero.¹⁶

En agua de mar costera, marismas y aguas oceánicas, la contaminación por metales pesados, principalmente por Cd, Pb y Hg, genera gran preocupación por su alta toxicidad y se ha hecho necesario sus determinaciones con técnicas cada vez más sensibles y confiables.^{9,14} De estos tres metales, el Cd es uno de los metales pesados que se encuentra en más baja concentración, aproximadamente entre 0,01 a $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$, y su determinación directa por AAS con llama constituye un gran desafío debido a que la matriz de las sales disueltas (principalmente NaCl entre 2-3%) interfiere significativamente en su análisis. Sobre esto último, en un trabajo anterior¹⁴ relacionado con el análisis directo de los metales Cd, Pb y Zn en agua de mar, se encontró que por TS-FF-AAS sólo fue posible la determinación confiable de Zn a niveles de $\mu\text{g L}^{-1}$. Para el caso de los metales cadmio y plomo, que se encuentran en concentraciones más baja, la alta interferencia de las sales de NaCl no permite la determinación directa de estos metales en dichas aguas costeras. Una alternativa para suplir este problema

analítico ha sido el desarrollo y aplicación de metodologías analíticas más sensibles y confiables, por ejemplo la pre-concentración/separación de la matriz,^{17,18} co-precipitación,¹⁹ extracción,^{20,21} etc., todo ello con el fin de separar la matriz interferente y mejorar significativamente los límites de detección en técnicas como absorción atómica con llama,²²⁻²⁴ horno de grafito,²⁵⁻²⁷ plasma óptico acoplado inductivamente²⁴⁻²⁶ y plasma masa acoplado inductivamente.²⁸ Burguera et al.²⁹ han presentado los avances en sistemas de inyección en flujo que incorpora la preconcentración y el empleo de variadas técnicas para la determinación de metales pesados a niveles de ng L^{-1} en materiales biológicos, aguas dulces y aguas de mar. En cuanto a estudios de preconcentración y separación de matriz acoplado a TS-FF-AAS, se ha reportado la performance en la determinación de Cd y Pb,³⁰ la determinación de Cu en muestras de aguas,³¹ y la determinación de Cd en materiales biológicos certificados.³²

En el campo de la oceanografía la preconcentración con la resina Chelex 100 ha sido aplicada por más de 35 años para la determinación de metales pesados en agua de mar.^{33,34} Es así que en análisis rutinario sobre un 70% de las determinaciones de metales pesados son aún realizados en sistemas *batch* y empleando dicha resina.^{35,36} Esta resina es de bajo costo y presenta como particularidad una buena eficiencia de preconcentración cuando es utilizada en grandes cantidades (sobre 2 g) sin embargo, sus propiedades físicas y químicas son muy cambiantes por lo que normalmente suele usarse para un ciclo de preconcentración, siendo desechada posteriormente.

En este trabajo se presentan los arreglos experimentales de un sistema de preconcentración/separación con resina Chelex 100 en línea con la TS-FF-AAS para la determinación de Cd a niveles de sub $\mu\text{g L}^{-1}$ en muestras de aguas con alto contenido de NaCl. Se informan los resultados de límite de detección, límite de cuantificación, repetibilidad, factor de enriquecimiento y recuperación analítica de Cd en una muestra de agua de mar costera proveniente de la Bahía de Concepción-Chile.

*e-mail: eligonza@ucsc.cl

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Los reactivos utilizados fueron metanol, ácido nítrico concentrado, acetato de amonio y amoníaco, todos calidad suprapur de Merck. Se preparó soluciones patrones de Cd a partir de una solución títrol Merck de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$. En la preparación de las soluciones estándares se utilizó agua desionizada calidad ultrapura de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ (sistema Milli-Q, Millipore, Bedford M.A.). Como relleno para la preconcentración de Cd y separación de la matriz, se empleó la resina sódica Chelex 100 (50-100 mesh, forma sódica, laboratorios Bio-Rad, Sigma, USA).

Preparación de soluciones estándares y muestra de agua de mar

Las soluciones estándares de Cd fueron preparadas por dilución sucesiva a partir de soluciones patrón de Cd de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, y en una matriz de agua de mar sintética compuesta por 2,5% m/v NaCl, 0,5% m/v MgCl_2 y en 0,8% m/v CaCl_2 (equivalente a 35% m/v de solutos disueltos). Como blanco de muestra se utilizó esta misma matriz sintética de agua de mar.

Para la aplicación de la preconcentración implementada se consideró una muestra de agua de mar proveniente de la Bahía de Concepción-Chile, que fue obtenida mediante una botella Niskin (1,5 L) desde una estación de muestreo ubicada a 500 m de la costa y a 3 m de profundidad. Dicha muestra presentó un pH 7,9 y fue dividida en tres sub-muestras las cuales fueron almacenadas y congeladas en botellas de plásticos de alta densidad para su posterior análisis.

Al momento de realizar el análisis de Cd por preconcentración y TS-FF-AAS, las muestras se descongelaron y se irradiaron en un reactor de cuarzo con una lámpara ultravioleta de Hg de 150 W por un período de 40 min.

Instrumentación

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica, GBS, modelo 902, equipado con corrector continuo de fondo con lámpara de deuterio y lámpara de cátodo hueco de Cd (228.8 nm), Photron PT y LTD y un quemador de premezclado (cabezal de 10 cm, empleando una llama de acetileno (flujo de $3,0 \text{ L min}^{-1}$) y aire (flujo de 10 L min^{-1}).

Para el proceso de atomización de la muestra se utilizó un tubo metálico (tubo Inconel diámetro interno: 10 mm; largo: 13 cm) con 6 orificios en la parte inferior y un orificio en el punto medio del tubo, donde se ubicó un tubo capilar cerámico, Omega (diámetro externo: 3,2 mm; largo: 10 cm), provisto de dos orificios internos de diámetro 0,5 mm cada uno, el cual se utilizó como medio para introducir la muestra con el analito de interés.

Sistema de preconcentración en línea acoplado a TS-FF-AAS

Para la preconcentración en línea (Figura 1) se utilizó una minicolumna compuesta por un tubo de teflón de largo 7 mm y de diámetro de 3 mm, el cual fue llenado con 12 mg de resina Chelex 100. Previo a su utilización, se hizo pasar con la ayuda de una bomba peristáltica y a un flujo de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, las siguientes soluciones: 2 mL de agua desionizada, 2 mL de HNO_3 de 0,69 %v/v, 2 mL de agua desionizada conteniendo 0,5 mL de amoníaco 1 mol L^{-1} , y finalmente 2 mL de agua desionizada. Para la determinación de Cd se realizaron previamente tres procesos, carga de la muestra, elución y regeneración. Para el proceso de elución se utilizó HNO_3 como eluyente y en el proceso de regeneración de la minicolumna 5 mL de una solución buffer de acetato de amonio 1 mol L^{-1} + hidróxido de amonio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Tanto

para la carga, elución, regeneración y transporte del analito se utilizó una bomba peristáltica de 6 rodillos (Ismatec, modelo MCP ISM726, Switzerland) a un flujo de $0,60 \text{ mL min}^{-1}$.

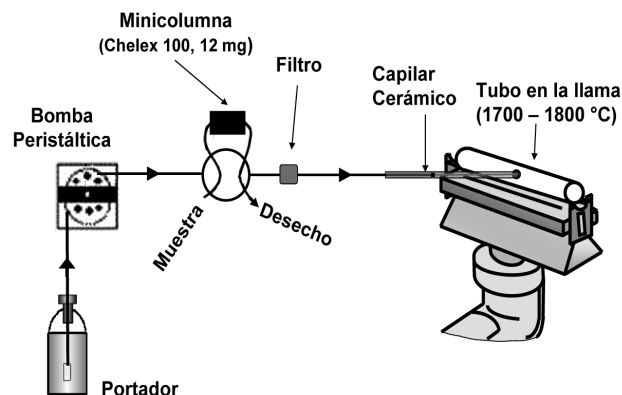


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema de preconcentración/separación de matriz en la determinación de Cd en muestras de agua de mar costera

En el tratamiento de las señales analíticas el equipo de absorción atómica fue conectado a un computador a través de una interfase^{37,38} y utilizado un software de adquisición y procesamiento de datos.

RESULTADOS Y DISCUSION

Se optimizó y evaluó para el sistema de preconcentración/separación las variables de vida útil de la resina, volumen de inyección de muestra, concentración de eluyente, y diámetro interno de la columna. Ensayos sucesivos de determinación de Cd conteniendo la matriz de agua de mar sintética, y en donde se usó como eluyente HNO_3 (4,14%v/v), 12 mg de resina Chelex 100, y usando un volumen de inyección de 2 mL demostraron que la resina pierde su eficiencia después de realizar 20 preconcentraciones. Considerando la menor anchura del pico de señal, se encontró que el volumen óptimo de inyección de muestra fue entre 2 a 3 mL. Se realizó un estudio de influencia de la concentración del eluyente de HNO_3 . En base a los resultados obtenidos para los distintas concentraciones de eluyente, se propone el uso de una concentración del eluyente HNO_3 de 0,69%v/v, debido a que presenta una buena señal, efectiva para la remoción del analito retenido en la columna y que por el medio menos ácido proporciona una mayor vida útil de la resina de Chelex 100. Para evaluar las dimensiones óptimas de la microcolumna se consideraron dos columnas una de 9 mm de longitud y 2 mm de diámetro interno y otra de 7 mm de longitud y 3 mm de diámetro interno. Al comparar el funcionamiento de estas dos columnas en el sistema de preconcentración/separación en línea para la determinación de Cd, la columna con un menor cociente (L/d), fue la que presentó mejores resultados. Debido a que se utilizó como relleno la resina Chelex 100, la cual tiene la característica de hincharse con facilidad y al estar en una columna de mayor longitud y de menor diámetro interno, la resina probablemente ejerce mayor presión en el flujo dificultando el paso de la muestra.

En la obtención de la típica curva de calibración por preconcentración/separación (Figura 2), se emplearon distintos estándares de Cd (200, 400, 600 y 800 ng L^{-1}) todos contenidos en la matriz sintética de agua de mar. El sistema preconcentración permite obtener un límite de detección de 30 ng L^{-1} y de cuantificación de 115 ng L^{-1} , una muy buena repetibilidad (1,8% expresado como coeficiente de variación, para Cd de 200 ng L^{-1} y $N=8$) y una vida útil de la columna cercana a 20 inyecciones sucesivas.

Basado en el cálculo de las pendientes de las curva de calibración con y sin preconcentración, se obtuvo un factor de enriquecimiento (FE) igual a 34 y un índice de consumo (CI) de 0,058. Aunque el FE

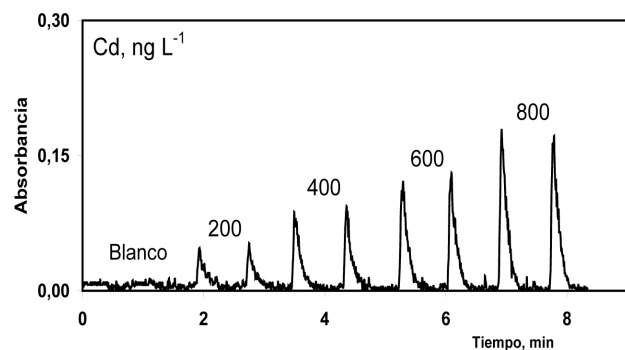


Figura 2. Típica curva de calibración obtenida para Cd por preconcentración/separación. Portador: HNO_3 0,69% v/v + 5% v/v metanol; volumen de inyección de muestra: 2,0 mL

es indispensable para la evaluación de sistemas de preconcentración, este factor no proporciona información sobre la eficiencia del sistema, debido a que los altos valores de FE pueden ser alcanzados usando grandes tiempos de preconcentración y consumir de esta forma un gran volumen de muestra.³⁶ Debido a esto se sugiere el uso de la eficiencia de concentración para la evaluación de este sistema. La eficiencia de concentración de Cd para este sistema de preconcentración/separación resultó igual a 1190 h⁻¹. En relación a lo anterior, si al relacionar la misma cantidad y tipo de relleno de Chelex 100, y el mismo volumen de inyección para la preconcentración de Cd, la eficiencia de concentración y el factor de enriquecimiento son concordantes con los obtenidos por Fang *et al.*³⁹ (valor eficiencia de 1200 h⁻¹ y factor de enriquecimiento de 30). Esta buena comparación de la eficiencia de concentración y factor de enriquecimiento, acredita el buen desarrollo y aplicación del sistema de preconcentración con Chelex 100 para la determinación de Cd por TS-FF-AAS. Respecto a lo mencionado anteriormente, la mayoría de las investigaciones de determinación de cadmio por preconcentración y empleo de la TS-F-FAAS están basados en muestras que no reviste mayor problema por efecto de la matriz, y también por la digestión a que son sometidas, por ejemplo en tabaco,^{16,32} arroz,⁴⁰ orina,⁴¹ agua mineral,^{32,42} repollo,¹⁰ agua de grifo y de ríos,³² etc.. En la presente investigación se realizó la determinación directa de Cd en muestras de agua de mar con un alto contenido salino (principalmente dado por NaCl), que bajo estas condiciones presenta una buena eficiencia en la preconcentración de Cd junto con la separación de la matriz, con límites de detección y repetibilidad comparables al obtenido en muestra con baja interferencia de la matriz (*i. e.* tabaco, arroz, orina, agua mineral, repollo, agua de grifo y ríos, etc).

La preconcentración en línea, descrito anteriormente, permite la determinación de Cd a niveles sub-ultra-trazas (ng L^{-1}) en muestras de agua de mar, utilizando la resina quelante, Chelex 100. Así, se determinó por adición estándar múltiple para una muestra de agua de mar (Figura 3) proveniente de la Bahía Concepción-Chile la concentración de Cd fue de $153 \pm 8 \text{ ng L}^{-1}$ (promedio de tres determinaciones de muestras independientes), valor que se encuentra en el rango reportado por Carrera *et al.*⁴³ Por otro lado, basado en esta misma muestra de agua de mar y considerando siempre una recarga de 100 ng L^{-1} de Cd permitió obtener un porcentaje de recuperación promedio de $93 \pm 1\%$ (N=5). Este porcentaje de recuperación es comparable con lo obtenido por Quiang *et al.*⁴⁴ y Vereda *et al.*⁴⁵ los cuales reportan respectivamente valores de porcentaje de recuperación de 96,6 y 94%.

CONCLUSIONES

El desarrollo del sistema de preconcentración/separación de la matriz en línea con la espectrofotometría de absorción atómica con

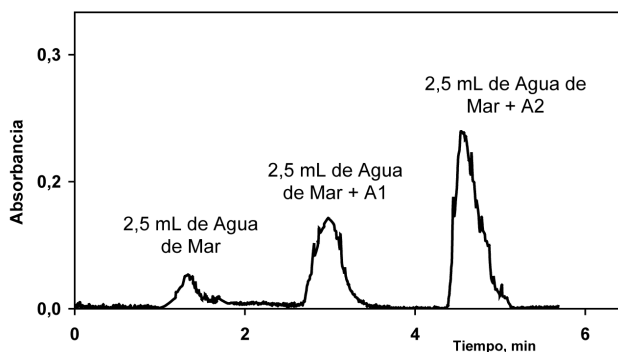


Figura 3. Adición estándar para la determinación de Cd en agua de mar costera. A1: adición de Cd 400 ng L^{-1} ; A2: adición de Cd de 800 ng L^{-1} . Portador: HNO_3 0,69% v/v + 5% v/v metanol; volumen de inyección de muestra: 2,5 mL

tubo en la llama permite la determinación de Cd a niveles de sub-ultra-trazas en muestras con un alto contenido de NaCl (2,5% m/v NaCl). El sistema se aplicó exitosamente en la determinación de Cd en una muestra de agua de mar costera proveniente de la bahía de Concepción-Chile.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Facultad de Ciencias y de la Dirección de Investigación de la Universidad Católica de la Santísima Concepción. Especial agradecimiento a la Dirección de Investigación de la Universidad de Concepción.

REFERENCIAS

- Gáspar, A.; Széles, É.; Berndt, H.; *Anal. Bional. Chem.* **2002**, 372, 136.
- Davies, J.; Berndt, H.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 479, 215.
- Jiang, Y.; Li, Y.; Yan, X. P.; *Electrophoresis* **2005**, 26, 661.
- Wu, P.; Liu, R.; Berndt, H.; Lv, Y.; Hou, X.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, 23, 37.
- Neira, J.; Berndt, H.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **2000**, 368, 649.
- Ratka, A.; Berndt, H.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 378, 416.
- Aleixo, P. C.; Santos, Jr., D.; Tomazelli, A. C.; Rufini, I. A.; Berndt, H.; Krug, F. J.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, 512, 329.
- Lobo, F. A.; Villafraña, A. C.; Morales, M.; *Eclética Química* **2005**, 30, 61.
- Pereira-Filho, E. R.; Berndt, H.; Arruda, M. A. Z.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, 17, 1308.
- Carqueija, F.; Almeida, M.; *Microchim. Acta* **2007**, 159, 183.
- Nascentes, C. C.; Arruda, M. A. Z.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *Talanta* **2004**, 64, 912.
- Rossini, F.; Nascente, C. C.; Neira, J. Y.; Nóbrega, J. A.; *Talanta* **2007**, 73, 845.
- Schiavo, D.; Neira, J. Y.; Nóbrega, J. A.; *Talanta* **2008**, 76, 1113.
- González, E.; Ahumada, R.; Medina, V.; Neira, J.; González, U.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 873.
- Ahumada, R.; González, E.; Neira, J.; *Revista Investigaciones Marinas* **2004**, 32, 1.
- Andrade, F. P.; Nascentes, C. C.; Costa, L. M.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 1460.
- Boyle, E.; Edmond, J.; *Adv. Chem. Ser.* **1975**, 147, 44.
- Jarvis, K. E.; Williams, J. G.; Alcántara, E.; Wills, J. D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, 11, 917.
- Vassileva, E.; Proinova, I.; Hadjiivanov, K.; *Analyst* **1996**, 121, 607.
- Amorim, F. A. C.; Ferreira, S. L. C.; *Talanta* **2005**, 65, 960.
- Tuzen, M.; Parlak, K.; Soylak, M.; *J. Hazard. Mater.* **2005**, 121, 79.

22. Santos, E. J.; Herrmann, A. B.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J.; *Talanta* **2005**, *65*, 593.
23. Peña, Y.; Paredes, B.; Ronodòn, W.; Burguera, J.; Rondòn, L.; Carrero, P.; Capote, T.; *Talanta* **2004**, *64*, 1351.
24. Santos, W. N. L.; Santos, C. M.; Ferreira, S. L. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 727.
25. Wang, J. H.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* **2005**, *24*, 1.
26. Burguera, J.; Burguera, M.; *Spectrochim. Acta* **2001**, *56*, 1801.
27. Colbert, D.; Johnson, K. S.; Coale, K. H.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *377*, 255.
28. Wang, J. H.; Hansen, E. H.; *Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 225.
29. Burguera, J.; Burguera, M. En *Advances in Flow Analysis*; Trojanowicz, M., ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 1998.
30. Ivanova, E.; Bendt, H.; Pulvermacher, E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2004**, *19*, 1507.
31. Teixeira, C.; Da Costa, E.; Domínguez, G.; *Anal. Sci.* **2005**, *21*, 1337.
32. Teixeira, C.; Barbosa, A.; Gava, M.; Costa, E.; Orival, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21*, 1305.
33. Riley, J. P.; Taylor, D.; *Anal. Chim. Acta* **1968**, *40*, 479.
34. Kiptoo, J. K.; Ngila, J. C.; Silavwe, N. D.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *172*, 1163.
35. Pai, S.; Whung, P.; Lai, R.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *211*, 257.
36. Pai, S. C.; Fang, T.; *Marine Chemistry* **1990**, *29*, 295.
37. Neira, J. Y.; Nobrega, J. A.; *Labor. Rob. Autom.* **1999**, *11*, 260.
38. Neira, J. Y.; Reyes, N.; Nóbrega, J. A.; *Labor. Rob. Autom.* **2000**, *12*, 246.
39. Fang, Z.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *164*, 23.
40. Wen, X.; Wu, P.; Xu, K.; Wang, J.; Hou, X.; *Microchem. J.* **2009**, *91*, 193.
41. Wu, P.; Zhang, Y.; Lv, Y.; Hou, X.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2006**, *61*, 1310.
42. Melo, L.; Almeida, M.; Arruda, M. A. Z.; Bruns, E. R.; Costa, S. L.; *Sep. Sci. Technol.* **2008**, *43*, 815.
43. Carrera, M.; Rodríguez, V.; Ahumada, R.; Valenta, P.; *Rev. Biol. Mar.* **1993**, *28*, 151.
44. Quiang, F.; Limin, Y.; Qiuquan, W.; *Spectrosc. Lett.* **2007**, *40*, 547.
45. Vereda, E.; Palomo, L.; Siles, M. T.; García, A.; Cano, J. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, *16*, 293.