

COMBINACION DE SISTEMAS DE FLUJO DE BAJA Y ALTA PRESION PARA LA DETERMINACION DE Mg, Ca Y Sr EN SALMUERAS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA CON LLAMA[†]**José Neira e Irma Poveda**

Departamento de Análisis Instrumental, Facultad de Farmacia, Universidad de Concepción, Casilla 237, Concepción, Chile

Recebido em 31/5/99; aceito em 3/5/00

COMBINATION OF LOW- AND HIGH-PRESSURE FLOW SYSTEMS FOR THE DETERMINATION OF Mg, Ca and Sr IN BRINES BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY[†]. This article describes the combination of low- and high-pressure flow systems for the determination of Magnesium, Calcium and Strontium by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). In the low-pressure system a short C-18 RP column (length 0,5 cm) was utilized for the preconcentration/matrix separation step, xylenol orange was used as chelating agent and tetrabutylammonium acetate for ion pair formation. The hydraulic high pressure nebulization (HHPN) was used for sample transport and sample introduction in the high pressure system. The repeatabilities and detection limits for Mg, Ca and Sr were determined and compared with those obtained by pneumatic nebulization (PN). The results show that the detection limits obtained using the HHPN for Mg, Ca and Sr are between 1.5 to 2 times better than those obtained by PN when the signal transient was measured in area. The system presented a sampling frequency of 130 h⁻¹ for direct determination of Mg, Ca or Sr in samples of saturated sodium chloride used in the production of chlorine and sodium hydroxide.

Keywords: hydraulic high pressure nebulization; preconcentration; brines; magnesium; calcium; strontium.

INTRODUCCION

La cromatografía líquida de alta presión (HPLC) es uno de los tantos conocidos sistemas que combina flujos de baja presión (como es el llenado de un bucle de muestra) con uno de alta presión (como es separación cromatográfica). La nebulización hidráulica de alta presión (NHAP)^{1,2} como sistema de transporte e introducción de muestra en espectrofotometría de absorción atómica (EAA) también puede ser combinado con un sistema de flujo de baja presión ya sea para la introducción de muestra o el tratamiento en línea, como es la preconcentración/separación de matriz. El uso de las llamadas “válvulas de inyección de alta presión” permite de forma eficiente combinar flujos de baja presión con alta presión tal como ha quedado demostrado en una reciente publicación³ sobre determinación a niveles de trazas de bario en las salmueras en que: a) a baja presión se ha podido preconcentrar trazas de bario por medio de una columna de retención con separación de la matriz, y b) a alta presión, se permite el transporte e introducción altamente eficiente del analito en el sistema de medición.

Un caso particular de soluciones de procesos industriales que por las características de la matriz ofrece dificultades para analizar metales a niveles de trazas por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) con llama son las salmueras usadas para la producción de cloro e hidróxido de sodio. La electrólisis del NaCl se puede efectuar en tres tipos de celdas llamadas: 1) celdas de mercurio, 2) celda de diafragma y 3) celda de intercambio iónico, siendo esta última la más usada actualmente. En este proceso existe interés especial en determinar en forma confiable trazas de metales de alcalinos térreos y también de metales pesados ya que se ha comprobado que en las celdas de membranas ocurre con mucha facilidad el ataque por deposición de hidróxidos metálicos alterando su permeabilidad y resistencia eléctrica.

El presente trabajo propone y presenta las características de la metodología analítica basada en la técnica de EAA con llama utilizando la combinación de flujos de la NHAP y la preconcentración/separación de matriz a baja presión tendiente a conseguir la determinación confiable de Mg, Ca y Sr en salmueras usadas en la producción de cloro y soda.

PARTE EXPERIMENTAL**Reactivos**

Los reactivos utilizados fueron los siguientes: acetato de tetrabutylamonio (TBAA, reactivo Fluka), “xylenol orange” (Xyl, reactivo Fluka), cloruro de sodio (reactivo Merck, Suprapur), metanol, ácido nítrico, amoníaco y cloruro de amonio (reactivos Merck grados suprapur). Las soluciones patrón de Mg, Ca y Sr (1000 µg/mL) fueron preparadas desde ampollas de Titrisol (Merck, extrapuro).

Instrumental

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110, acoplado con una computadora PC 486 y un software de integración (Software Knauer *Eurochrom 2000* versión 1.2 para Windows) para la adquisición y procesamiento de datos. Para la NHAP se usó una bomba de HPLC (Merck Hitachi L-6000 A), un nebulizador hidráulico inerte de alta presión (Knauer, 20 mm de abertura), un filtro de titanio (Knauer, 3 µm) y mangueras PEEK (diámetro interno 0,25 mm). En la combinación de los sistemas de flujos de baja y alta presión se usó una válvula de inyección de 3 vías y 6 salidas (Rheodyne TPMV). Para la preconcentración/separación de matriz se utilizó una columna corta (largo de 0,5 cm) y relleno de RP C-18 (Knauer, tamaño de grano de 150 µm).

En el espectrofotómetro de absorción atómica se emplearon lámparas de cátodo hueco (Perkin-Elmer) y las condiciones sugeridas por el fabricante para la determinación de Mg, Ca y Sr a las longitudes de onda de resonancia (285.2, 422.7 y 460.7

[†] Trabajo presentado en el V Río Symposium on Atomic Spectrometry realizado en Cancún, México (1998).

nm, respectivamente)⁴, usando siempre una llama acetileno/aire de tipo oxidante (relación acetileno (2 L/min) / aire(15 L/min.).

Preparación de las soluciones

Todas las soluciones fueron preparadas bajo campana de flujo laminar. Se prepararon soluciones de cloruro de sodio entre 3 y 25 m/v. Se empleó xilenol orange 0,01 mol/L para la preparación del complejo Mg, Ca y Sr, y acetato de tetrabutilamonio 0,1 mol/L para la formación del quelato iónico apolar. El pH de las soluciones fue llevado a 8 agregando a cada solución de calibración gotas de amoníaco concentrado.

Preparación de la columna de preconcentración y cálculo de factores de preconcentración

Se usó una columna corta en PEEK ("In line Guard Column", VDS optilab, "Part Number": 68127) de diámetro interno de 0,2 cm y largo de 0,5 cm y relleno de RP C18 (producto de la Knauer con tamaño de partícula entre 150 – 200 µm). Se colocó en un extremo de la columna un filtro de titanio (Knauer A0839), y con ayuda de una trompa de vacío, se agregó el relleno de RP C18 hasta llenarla totalmente. Luego, se colocó en el otro extremo de la columna otro filtro de titanio, se instaló en un porta columna (VDS optilab, "Part Number": 68126) y se acondicionó haciendo pasar a través de la columna solución de metanol/HNO₃ ≈0,01 moles/L a un flujo de 2,0 mL/min. por 20 min. Los cálculos de factores de preconcentración se realizaron en base a lo reportado por Zhaolon Fang⁵.

Procedimiento

En la Fig. 1 se presenta un diagrama del equipamiento utilizado para la determinación directa de Mg, Ca y Sr en salmueras de NaCl. En una primera etapa (Etapa 1), se llena manualmente una jeringa (jeringa de plástico Precisión Glide, Becton Dickinson, Industrias Brasileira) con 2,0 mL de agua desioniza y mediante un inyector neumático de muestra (a una presión ≈5 bar), se procede a hacer un lavado de la columna de preconcentración. Posteriormente en una segunda etapa (Etapa 2), se procede nuevamente a llenar en forma manual la misma jeringa con 2,0 mL del complejo formado previamente y empleando el mismo inyector neumático se le hace pasar a través de la columna de preconcentración de relleno de C18. Simultáneamente, en esta Etapa 2, se impulsa la corriente portadora (metanol) mediante una bomba de HPLC con un flujo de alta presión que confluye directamente en la cámara de nebulización del espectrofotómetro. Finalmente, cambiando la posición de la válvula de alta presión desde la posición de carga a la de inyección, la corriente portadora eluye el analito preconcentrado la cuál es transportada en un flujo de alta presión e introducida posteriormente en la cámara de nebulización. El flujo de elución y nebulización fue de 2 mL/min y la presión generada en este sistema de 140 bar (aprox. 2000 psi). En la Tabla 1 se presenta un programa típico de secuencia utilizado para la preconcentración/separación de matriz e introducción de muestra.

Para trabajar con la nebulización neumática (NN), sólo fue necesario cambiar el nebulizador hidráulico de alta presión por

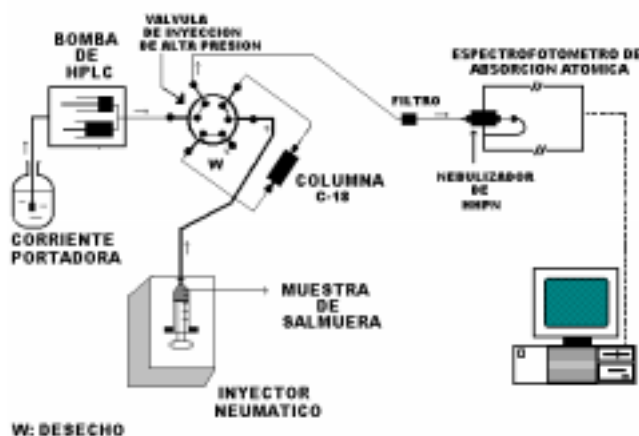


Figura 1. Diagrama esquemático que muestra el equipamiento utilizado para la determinación de Mg, Ca y Sr usando como medio de transporte e introducción de muestra la nebulización hidráulica de alta presión (NHAP).

el nebulizador neumático del espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 3110 ("Part Number" nebulizador: B015-1580), y emplear la misma bomba de HPLC para el transporte e introducción del analito.

RESULTADOS

Estudios de pH, razón molar, concentración de NaCl y factores de preconcentración

Respecto al estudio de la influencia del pH, razón molar TBAA/Xyl e influencia de la concentración de NaCl en la formación del quelato apolar Mg, Ca ó Sr- Xyl-TBAA se llegaron a obtener resultados similares a los obtenidos en un estudio hecho anteriormente para la determinación de bario³. Sucesivos estudios de la influencia del pH de formación de los quelatos apolares de Mg, Ca y Sr en la preconcentración/separación de matriz, demuestra que es dependiente del pH, llegándose a obtener en todos ellos máxima señal analítica a un pH cercano 9. Se comprobó que al trabajar a un pH cercano a 9 en la preconcentración/separación de matriz la precolumna de fase de C18 se ve seriamente afectado. Para tal efecto, se aconsejó trabajar en la etapa de preconcentración/separación de matriz a pH cercano a 8, a pesar de no obtener la máxima señal analítica. Respecto de la influencia de la concentración de salmuera de NaCl, las señales analíticas tanto para Mg, Ca como para Sr se incrementan en más de un 100% a raíz de la incorporación de la salmuera de NaCl. Probablemente, este incremento se explicaría por la formación de cloruros de magnesio, calcio o estroncio, que serían fáciles de disociar en la llama del quemador del espectrofotómetro, en una forma similar al sistema magnesio-cloro⁵, donde la contribución de la señal analítica está dada por la disociación de cloro y magnesio ($MgCl_2(g) \rightarrow Mg(g) + Cl_2(g)$). Ensayos de determinación de Mg, Ca y Sr a niveles traza en un intervalo de concentración de NaCl entre un 3 al 25 m/v, muestran que tanto la estabilidad de

Tabla 1. Secuencia de operación utilizado en la preconcentración/separación de matriz e introducción en EAA.

Etapas	Operación	Flujo Bomba HPLC (mL/min.)	Volúmen a Inyectar (Inyector Neumático)	Posición Válvula de Inyección	Tiempo (s)
1	Lavado columna	0,0	2,0 mL (H ₂ O)	De Carga	5
2	Preconcentración/ Separación Matriz	2,0 (CH ₃ OH)	2,0 mL (Muestra)	De Carga	5
3	Elución	2,0 (CH ₃ OH)	-	De Inyección	4

los quelatos apolares (Mg, Ca y Sr) formado en estas condiciones, como la elución del analito desde la columna, son independientes de la concentración de cloruro de sodio.

En cuanto a los factores de preconcentración encontrados tanto para Mg, Ca y como para Sr, empleando en todos ellos una salmuera de NaCl (NaCl al 2% m/v, pH=8) resultaron ser comparables entre sí y fluctuaron entre valores de 18 a 20.

Señales analíticas y curvas de calibración

En la Fig. 2 se muestran las típicas señales de absorbancia (fiagrama) obtenidas en la determinación directa de Sr en salmueras de NaCl aplicando la preconcentración/separación de matriz y utilizando como medio de transporte e introducción de muestra la NHAP. En la Fig. 3 se muestra, para esta misma determinación, que la señal analítica aumenta cerca de 6 veces (señal medida en altura) al utilizar la combinación de la preconcentración/separación de matriz (columna corta con relleno de C18) y la NHAP en comparación con aquella obtenida solamente utilizando la NHAP y el porta columna sin relleno de C18 (volumen de porta columna ≈ 80 mL).

Repetibilidad, límite de detección, rango lineal de concentración y factores de preconcentración

En la Tabla 2 se resumen los resultados de repetibilidad (%CV) y límite de detección aplicando la preconcentración/separación de matriz y utilizando como medio de transporte e introducción de muestra la NHAP. Tanto en las determinaciones de Mg, Ca como para Sr en salmueras los coeficientes de variación obtenidos por preconcentración/separación de matriz y utilizando la NHAP son aproximadamente un 20 a un 30 % mejores (en términos de área) que los obtenidos también por preconcentración/separación de matriz utilizando la NN. Respecto a los límites de detección, se encontró que los mejores límites de detección son aquellos obtenidos en términos de área y utilizando la preconcentración/separación de matriz y la NHAP; es decir entre 1,5 a 2 veces mejores que aquellos obtenidos por preconcentración/separación de matriz y utilizando la NN. En cuanto a los rangos lineales de concentración medidos tanto en altura como en área se encontró que para Mg la curva de calibración es lineal hasta $0,12 \mu\text{g/mL}$, para Ca hasta $1,0 \mu\text{g/mL}$ y para Sr hasta $1,2 \mu\text{g/mL}$.

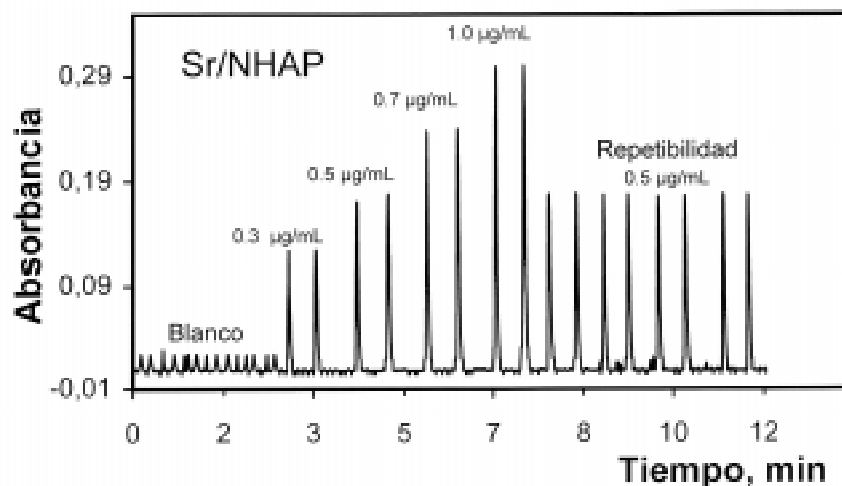


Figura 2. Típicas señales de absorbancia (fiagrama) obtenidas en la determinación de Sr en salmueras de NaCl al 20%.

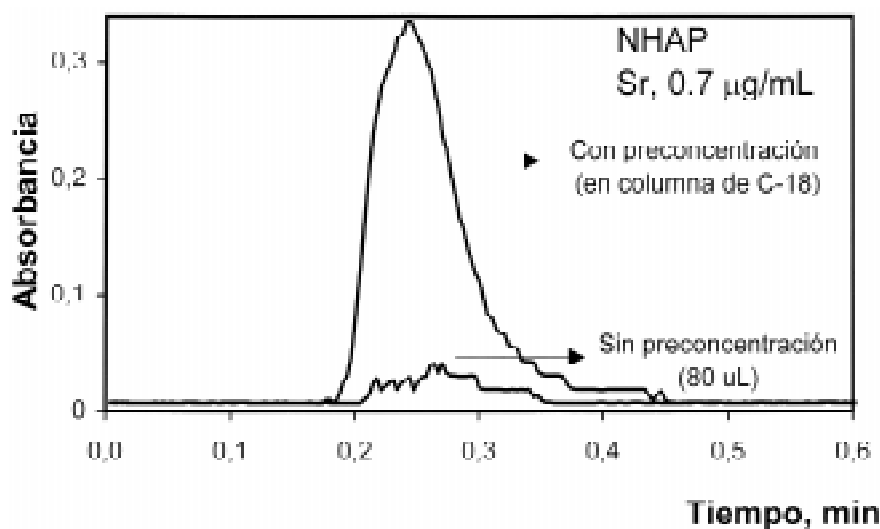


Figura 3. Comparación de la señal analítica obtenida en la determinación de Sr en salmueras de NaCl al 5 m/v con preconcentración/separación de matriz y sin preconcentración.

Tabla 2. Repetibilidad y límites de detección en la determinación directa de Mg, Ca y Sr usando como medio de transporte e introducción de muestra la nebulización hidráulica de alta presión (NHAP) y la nebulización neumática (NN).

Elemento	NN			NHAP					
	Conc. ($\mu\text{g/mL}$)	%CV*	Límite de Detección ($\mu\text{g/mL}$)**	Conc. ($\mu\text{g/mL}$)	%CV*	Límite de Detección ($\mu\text{g/mL}$)**			
	Area	Altura	Area	Altura	Area	Altura	Area	Altura	Area
Mg	0,04	5,2	3,9	0,007	0,006	0,03	2,1	4,5	0,002
Ca	0,4	4,5	4,3	0,1	0,09	0,4	3,3	4,2	0,06
Sr	0,5	3,6	2,4	0,06	0,04	0,5	2,9	3,9	0,04

*Desviación estándar relativa, N=10; **Límite de detección ($3 \times \sigma_{\text{blanco}} / \text{pendiente}$), N = 18.

Tabla 3. Concentraciones de Mg, Ca y Sr en tres muestras diferentes de soluciones de salmueras industriales y concentraciones máximas tolerables para una electrólisis del NaCl vía celdas de membranas.

Muestra	Concentraciones Obtenidas Experimentalmente			Concentración Máxima Tolerable en una Celda de Membrana		
	Mg ($\mu\text{g/mL}$)	Ca ($\mu\text{g/mL}$)	Sr ($\mu\text{g/mL}$)	Mg ($\mu\text{g/mL}$)	Ca ($\mu\text{g/mL}$)	Sr ($\mu\text{g/mL}$)
OXY-1	0,017 $\pm$ 0,002	0,22 $\pm$ 0,02	0,30 $\pm$ 0,01			
OXY-2	0,020 $\pm$ 0,002	0,25 $\pm$ 0,01	0,34 $\pm$ 0,02	<0,05	<0,05	<0,5
OXY-3	0,030 $\pm$ 0,002	< 0,04	< 0,1			

$\pm$ Desviación estándar. Los valores son el promedio de cuatro determinaciones.

Validación del método

Cómo no fue posible encontrar materiales de referencia de salmueras para la determinación de Mg, Ca y Sr, se procedió a validar la metodología por un estudio de recuperación de sobrecargas de Mg, Ca y Sr realizadas sobre una muestra en estudio. En este estudio se empleó una muestra de salmuera industrial de cloruro de sodio diluida 1:1 en agua. Las determinaciones de las sobrecargas de Mg, Ca y Sr se hicieron por el método de la adición estándar, y en triplicado. Se obtuvieron recuperaciones aceptables (tanto para Mg, Ca y Sr entre 96-101%), y además fue comparable el resultado obtenido por NHAP y NN. Para Mg se obtuvo una recuperación entre 97-101% para Ca y Sr, entre 96-98%.

Aplicaciones

Se aplicó la metodología aquí propuesta en la determinación de Mg, Ca y Sr en soluciones de salmueras usadas corrientemente en la producción de cloro e hidróxido de sodio. Se aplicó en todas las determinaciones el método de la adición estándar en tres diferentes muestras (muestras facilitadas por la industria de cloro y soda "Occidental Chemical Chile S.A").

Para la preparación de las soluciones se tomó 1,0 mL de solución de salmuera, se traspasó a un matraz volumétrico de 25 mL, se agregó 780 μL de solución de "xylanol orange", y 125 μL de acetato de tetrabutylamonio, para finalmente llevar a pH 8 con gotas de NH_4OH concentrado, y completó a volumen. En la Tabla 3 se muestran los resultados de las concentraciones de Mg, Ca y Sr obtenidos en las muestras de salmueras (muestras OXY-1, OXY-2 y OXY-3), y se informa también las concentraciones máximas tolerables que son permitidas al realizar una electrólisis de NaCl vía celdas de membranas^{6,7}. Conforme a estos resultados, sólo la muestra de salmuera OXY-3 cumpliría con las máximas concentraciones de Mg, Ca y Sr permitidas, tal que no fuera perjudicial para una electrólisis del NaCl vía celdas de membranas.

DISCUSION

Son muy escasos los estudios realizados sobre combinación de sistemas de baja presión y alta presión como la NHAP, la mayoría

de los trabajos apunta a la utilización de sistemas de tratamientos y de inyección de muestra a baja presión⁸⁻¹⁴. Sólo muy recientemente se ha reportado un interesante trabajo sobre combinación de sistemas de baja presión y alta presión para la especiación de Cr^{III} y Cr^{VI} mediante el uso de una precolumna de relleno de intercambio iónico y un sistema de flujo de alta presión para la introducción de muestra en el sistema de detección¹⁵. Es un hecho muy conocido que en la cromatografía líquida convencional de alta presión (HPLC) se emplea la combinación de flujos de baja presión para el llenado de un bucle de muestra y la alta presión para la separación cromatográfica de los analitos. La metodología aquí propuesta, al contrario de la cromatografía de HPLC, utiliza un sistema de baja presión para la preconcentración/separación de matriz y un sistema de alta presión para el transporte e introducción del analito en el sistema de detección (la llama).

La mejor repetibilidad lograda en NN, cuando la señal analítica es expresada en términos de altura, se podría atribuir al perfil más agudo de las señales de absorción comparadas con las señales obtenidas por NHAP (picos más anchos) en una forma parecida a la encontrada en la determinación directa de Cu, Fe y Mn en licores de blanqueo de celulosa¹⁶. Probablemente como el flujo de introducción de solución muestra en el quemador del espectrofotómetro para NN es la suma del flujo proporcionado por la bomba de HPLC (2 mL/min) y el flujo de aspiración de solución por el nebulizador neumático (5,5 mL/min), a diferencia de la NHAP en la cual sólo se emplea el flujo dado por la bomba de HPLC, la menor dispersión del analito favorece la agudeza y repetibilidad de la señal. En esta mejor repetibilidad, también contribuye de forma importante el uso de un inyector neumático de muestra (muestra introducida a una presión ≈ 5 bar), que permite siempre introducir la misma cantidad de muestra en la etapa de preconcentración/separación de matriz. Sobre esto último, en un estudio anterior³ se pudo comprobar que al utilizar una bomba peristáltica en la etapa de preconcentración/separación de matriz las repetibilidades de las señales analíticas fluctuaban entre 10 al 12%; es decir casi 4 veces más alto en comparación con el uso del inyector neumático de muestra.

Como conclusión de los estudios realizados sobre el empleo del sistema por inyección de baja y alta presión podemos decir que mediante el uso de esta metodología fue posible separar

satisfactoriamente trazas de Mg, Ca y Sr en salmueras con contenido de NaCl cercano al 25 m/v. Teniendo en cuenta el tratamiento en línea de la muestra y su posterior introducción en llama, el sistema presenta como principal característica una alta frecuencia de análisis (para NHAP aproximadamente 130 análisis/hora) sin bloqueo del nebulizador de NHAP y NN, lo cual permite su utilización como método de control de las concentraciones de Mg, Ca y Sr en soluciones de salmueras utilizadas para la producción de cloro y soda. También esta metodología no sólo sería aplicable para la determinación de metales de Mg, Ca y Sr en soluciones de procesos industriales (salmueras NaCl), sino también al análisis de los metales pesados y al análisis de muestras medioambientales, por ejemplo en agua de mar. La integración de las etapas de formación de los quelatos de Mg, Ca y Sr, y de la introducción de muestra a baja y alta presión pueden ser llevadas a un sistema de confluencia en línea (un sistema "on-line") y aumentarían grandemente el grado de automatización del sistema.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento ofrecido por el Fondo Nacional de Investigaciones Científicas Tecnológicas (FONDECYT), a través del proyecto N° 1970884. Especial agradecimiento al Prof. Dr. Harald Berndt del Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS)-Alemania, por donación del inyector neumático de muestra.

REFERENCIAS

1. Berndt, H.; Müller, A.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, 345, 18.
2. Berndt, H.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1988**, 331, 321.
3. Neira, J. Y.; Berndt, H.; Schaldach, G.; *Bol. Soc. Chil. Quím.* **1997**, 42, 73.
4. Perkin-Elmer Corporation: *Analytical Methods for Atomic Absorption* 1994.
5. Fang, Z.; *Flow Injection Atomic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1995, 144.
6. Bergner, D.; Hartmann, M.; Staab, R.; *Fortschritte auf dem Gebiet der Alkalichlorid-Electrolyse, Chem-Ing. Techn.* **1987**, 59, 271
7. Hileman, B.; Long, J. R.; Kirschner, E.; *Chem. Eng. News* **1994**, 8, 12
8. Lajunen, L. H. J.; *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, Royal Society of Chemistry, 1992.
9. Valcárcel, M.; Luque de Castro M. D.; *Análisis por Inyección en Flujo*, 1984.
10. Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Flow Injection Analysis* **1988**, 62, 23.
11. Burguera, J. L.; *Flow Injection Atomic Spectroscopy*, 1989.
12. Burguera, J. L.; Burguera M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 643
13. Giné, M. F.; Miranda, C., E. S.; Dos Reis, B. F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 563.
14. Menéndez-Alonso E.; Hill, S. J.; Foulkes, M. E.; Crighton, J. S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 187
15. Jakubowsky, N.; Stuer, D.; Broekaert, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 1155.
16. Neira, J. Y.; Bruhn, C. G.; Steger, E. M.; Reyes, N. R.; *Bol. Soc. Chil. Quím.* **1999**, 44, 427.