

AFINIDAD

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA
EDITADA POR LA ASOCIACION DE QUIMICOS DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

Método de análisis en flujo continuo para la determinación de V(V) en aguas

Miriam E. Palomeque, Adriana G. Lista y Beatriz S. Fernández Band*.
Laboratorio FIA, Departamento de Química e Ing. Química,
Universidad Nacional del Sur. 8000 Bahía Blanca - ARGENTINA.

Method of analysis in continuous flow for the determination of V(V) in water.

Mètode d'anàlisi en flux continu per a la determinació de V(V) en aigües.

Método de análisis en flujo continuo para la determinación de V(V) en aguas

Miriam E. Palomeque, Adriana G. Lista y Beatriz S. Fernández Band*.
Laboratorio FIA, Departamento de Química e Ing. Química,
Universidad Nacional del Sur. 8000 Bahía Blanca - ARGENTINA.

Method of analysis in continuous flow for the determination of V(V) in water.

Mètode d'anàlisi en flux continu per a la determinació de V(V) en aigües.

Recibido: 15-VII-1999

RESUMEN

Se ha propuesto un método espectrofotométrico para la determinación del vanadio (V) mediante el análisis de inyección del flujo (FIA), basado en la formación del complejo entre el producto analizado y el rojo de alizarina en CTAB a un pH 4,0. El margen de la concentración lineal se sitúa entre 0 y 6,9 $\mu\text{g mL}^{-1}$, con una reproducibilidad del 1,9%, un límite de detección de 0,2 μg una frecuencia de muestreo de 300 h^{-1} . Este es un método rápido y apropiado para realizar la cuantización de control de V(V) en las muestras acuosas.

Palabras clave: Método FIA. Espectrofotométrico. Vanadio (V). Muestras acuosas.

SUMMARY

A spectrophotometric method for the determination of vanadium(V) by flow injection analysis (FIA), based on the complex formation between the analyte and alizarin red in CTAB at pH 4,0, is proposed. The concentration linear range is 0 to 6.9 $\mu\text{g mL}^{-1}$, with a reproducibility of 1.9%, a detection limit of 0.2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ and a sampling frequency of 300 h^{-1} . This is a rapid and suitable method to carry out the V(V) control and quantization in water samples.

Key words: FIA method. Spectrophotometric. Vanadium(V) - water samples.

RESUM

Proposta d'un mètode espectrofotomètric per a la determinació de V(V) per anàlisi d'injecció de flux (FIA) que es basa en la formació d'un complex entre l'anàlisi i el Roig d'alizarina en CTAB a pH4. El rang de concentració lineal és de 0 a 6,9 $\mu\text{g mL}^{-1}$, amb una reproductibilitat de 1,9%, un límit de detecció de 0,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ i una freqüència de mostreig de 300 h^{-1} . Resulta un mètode ràpid i adequat per a portar a terme la quantificació i control de V(V) en mostres d'aigua.

Mots clau: Mètode FIA. Espectrofotometria. Vanadi (V). Mostres d'aigua.

INTRODUCCION

El vanadio puede existir en distintos estados de oxidación en soluciones acuosas, las formas más comunes encontradas en sistemas inorgánicos y biológicos son las tetra-valente y pentavalente.

El vanadio en niveles de trazas es importante como nutriente biológico, preventivo epidemiológico, agente contaminante del medio ambiente¹⁾, etc.

Los efectos biológicos del vanadio incluyen su participación en varios sistemas enzimáticos, como inhibidor y como cofactor²⁾, en catálisis de oxidación de varias aminas³⁾, etc. Se ha comprobado que en concentraciones de $\sim 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ inhibe la síntesis del colesterol e incrementa la oxidación de ácidos grasos⁴⁾, es un elemento esencial para el crecimiento de todas las células pero es tóxico a más elevadas concentraciones. Su toxicidad aumenta con el estado de oxidación^{5,6)}.

Esto resalta la importancia del desarrollo de métodos analíticos para la determinación de vanadio, siendo los espectrofotométricos los más comúnmente usados dadas sus elevadas sensibilidad y selectividad^{7,8)}.

En el presente trabajo se propone un nuevo método en flujo continuo para la determinación de V(V), el cual se basa en la formación del complejo V(V)-RA en presencia de un surfactante catiónico (CTAB); a pH 4,0 (Fig. 1).

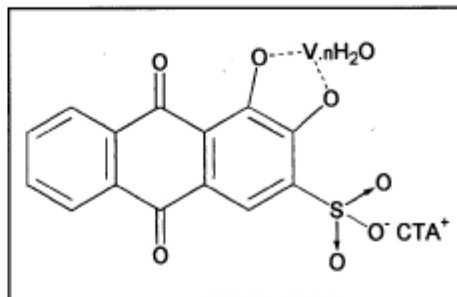


Figura 1. Fórmula del complejo Vanadio - Rojo de Alizarina - CTAB.

Las ventajas de este método automatizado fundamentalmente son: rapidez de análisis, sencillo diseño del montaje FIA y elevada frecuencia de muestreo. Esto hace que el método sea útil para el control de efluentes y aguas, dado que los aniones y cationes normalmente presentes en las mismas no interfieren, salvo en el caso del Fe(III) que ha sido eliminado por el agregado de DCTA.

MATERIALES Y METODO

Reactivos

Todas las soluciones fueron preparadas con agua bidestilada y los reactivos químicos usados, de grado analítico. Solución de Rojo de Alizarina (RA) 1×10^{-3} M. Se pesan 90 mg de RA monohidratada (Merck) y se disuelven en 250 mL de agua bidestilada. La solución de trabajo se prepara por dilución, siendo la concentración final de 2×10^{-4} M. Solución reguladora de ácido monocloroacético -NaOH de pH 4,0. Se disuelven 24 g de ácido monocloroacético (Fluka) en 500 mL de agua bidestilada (0,5 M). Se ajusta el pH agregando el volumen necesario de una solución de NaOH 0,5 M.

Solución de Bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB) 0,0125 M. Se pesan 2,2896 g de CTAB (Hopkin & Williams) y se disuelven en 500 mL de agua bidestilada.

Solución patrón de Vanadio (V) $98,7 \mu\text{g mL}^{-1}$. Se pesan 0,3760 g de $\text{NaVO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) y se lleva a volumen de 1 L con agua bidestilada. Las soluciones estándares se preparan diariamente por dilución, dentro del ámbito de concentraciones $0 - 6,9 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Procedimiento

El montaje FIA usado para la determinación de V(V) se muestra en la Fig. 2., en el cual se usa un sistema de doble inyección proporcional (I.P.)⁹⁴ para agregar iguales volúmenes de muestra y reactivo (RA). La muestra se inyecta en una corriente de agua bidestilada, el RA en la mezcla de solución reguladora y CTAB, que proviene del reactor R1. Ambas zonas confluyen en R2 donde se obtiene el producto de reacción y se detecta a 489nm.

Las medidas se llevaron a cabo con un espectrofotómetro UV-V Perkin Elmer, Lambda 2S. Se usó una célula de flujo Hellma de 18 μL de volumen interno y 10 mm de paso óptico y una bomba peristáltica Gilson Minipuls 3.

RESULTADOS Y DISCUSION

Las variables químicas y FIA fueron optimizadas por el método univariante y los resultados se presentan en la Tabla I.

TABLA I
Estudio de las variables químicas y FIA.

Variable	Ámbito estudiado	Valor óptimo
Conc. de RA [M]	$1 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}
Conc. de CTAB [M]	$5 \times 10^{-3} - 2,5 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-2}$
R1 long. [mm] ^a	30 - 300	100
R2 long. [mm] ^a	100 - 600	450
V1 y V2 [μL]	30 - 300	50
$Q_{\text{H}_2\text{O}}$ [mL min^{-1}]	1,37 - 3,50	2,30
$Q_{\text{Sol. reg.}}$ [mL min^{-1}]	0,97 - 1,82	1,39
Q_{CTAB} [mL min^{-1}]	0,55 - 1,30	1,00

^a El diámetro interno de R1 y R2 es de 0,5 mm.

Se estudió el efecto del pH en función de la formación del complejo V(V)-RA, variando desde 1,8 a 7,4, resultó más favorable el pH 4,0. Se probaron diferentes soluciones reguladoras (ác. acético-acetato de sodio, Britton Robinson, ác. monocloroacético-NaOH) comprobándose que el ác. monocloroacético - NaOH a pH 4,0 es el más adecuado. El agregado de CTAB se realizó para obtener un desplazamiento batocrómico del complejo y lograr disminuir la interferencia de fondo debida al RA¹⁸. Por consiguiente se optimizó la concentración del CTAB.

Se utilizó en principio un montaje FIA con el RA circulando en línea, que confluía con el CTAB y la solución reguladora; la muestra fue insertada en una corriente portadora de agua bidestilada, la cual confluye luego con los reactivos. Se observó que cuanto más concentrado era el RA se obtenía mayor sensibilidad para concentraciones más altas del analito, pero el límite de detección aumentaba considerablemente. Por consiguiente se diseñó un montaje FIA con un sistema de doble inyección proporcional, así se optimizó el mismo para usar una concentración suficientemente elevada de RA. Al inyectar iguales volúmenes de muestra y RA, en diferentes soluciones portadoras y con similares velocidades de flujo, ambos confluyen de tal manera que puede controlarse la dispersión de la zona de reacción de una forma más efectiva, obteniéndose un límite de detección de $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$. Además, como se está trabajando con elevados caudales, resulta importante usar el sistema de inyección propuesto en beneficio de ahorro de reactivo, dado que proponemos este método para control de efluentes y aguas.

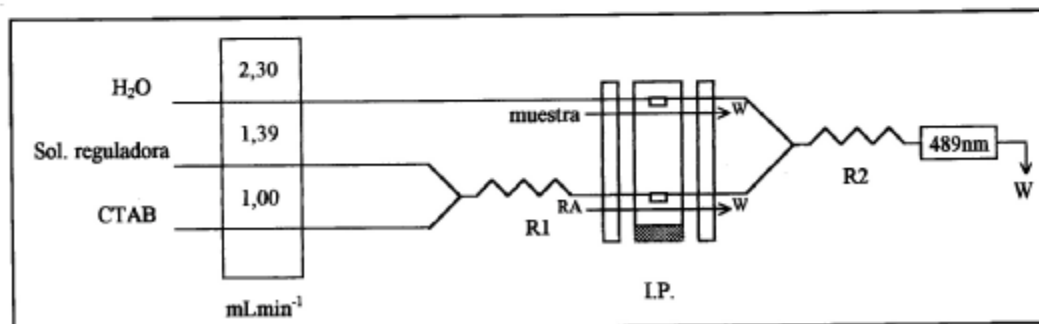


Figura 2. Sistema FIA para la determinación de vanadio(V) en aguas.

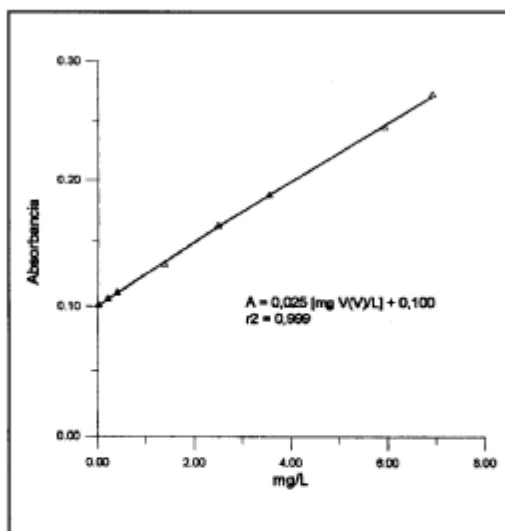


Figura 3. Curva de calibrado, y recta de regresión.

Usando los valores óptimos en el montaje FIA la curva de calibrado ajustada por el método de mínimos cuadrados, incluyendo el valor leído del «blanco», se observa en la Fig. 3. [16, pág. 90].

El límite de detección fue $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$ de V(V), calculado como $y = y_s + 3S_{y_s}$.

La desviación estándar relativa fue calculada sobre 11 muestras, que contienen $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de V(V) e inyectadas por triplicado, resultando 1,9%. La frecuencia de muestreo fue 300 h^{-1} .

Interferencias

El estudio de los interferentes se llevó a cabo teniendo en cuenta los iones que comúnmente se encuentran en agua, con un estándar conteniendo $4,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de V(V) (Tabla II). Se estableció como límite de tolerancia una desviación no mayor del 5% en absorbancia. El único ion que produce una desviación mayor a la establecida es el Fe(III) en una concentración de 3 mg L^{-1} . Esta interferencia fue eliminada con el ácido 1,2-diaminociclohexano-NNN'-tetracético (DCTA).

La concentración de Fe(III), indicada como interferente, se refiere a hierro soluble presente en las aguas naturales, en las muestras reales que analizamos no fue necesario agregar el DCTA, pues las concentraciones de Fe(III) presentes estaban por debajo de dicho valor.

Determinación de V(V) en muestras reales

Este método fue aplicado para la determinación de V(V) en muestras de agua de río y de pozo. Se realizó sobre alguna de estas muestras (Tabla III) una preconcentración¹⁸, considerando que el contenido de vanadio en algunos sistemas naturales es del orden de los ppb. Las mismas muestras fueron analizadas aplicando el método de espectrometría de emisión atómica con ICP.

TABLA II
Interferentes.

Iones	Conc. probada [mg L^{-1}]
nitrito	160
nitrito	60
floruro	100
sulfato	400
cloruro	600
DCTA	N.I.
tartrato	N.I.
NH ₄ (I)	300
Fe (III)*	3
Na (I)	250
K (I)	300
Ca (II)	200
Mg (II)	100

* Se usa DCTA ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) para eliminar la interferencia.

TABLA III
Determinación de vanadio en algunas muestras de agua.

Muestra	Vanadio (V) [$\mu\text{g mL}^{-1}$]		
	Agregado	Encontrado*	
		Método propuesto	EEA-ICP
A	0	no se detecta	no se detecta
A	0,60	0,61	0,59
A	2,00	1,99	2,00
A	4,00	4,06	4,01
B	0	0,054**	0,052
B	0,60	0,66	0,65
B	2,00	2,05	2,06
B	4,00	4,16	4,07
C	0	0,040**	0,045
C	0,60	0,66	0,66
C	2,00	2,04	2,04
C	4,00	4,07	4,04
D	0	0,027**	0,025
D	0,60	0,63	0,63
D	2,00	2,03	2,02
D	4,00	4,07	4,05
E	2,00	1,96	-
F	2,00	1,96	-

A, B, C y D: muestras tomadas en distintas zonas del Río Colorado (Pcia. Río Negro, Argentina).
E: muestra de agua de pozo de la zona de Cabildo (Pcia. Bs. As.).
F: muestra E luego de pasarla a través de una resina de intercambio iónico.
*Se realizaron 3 réplicas para cada muestra.
**Se realizó preconcentración previa.

CONCLUSIONES

El método propuesto resulta rápido y simple para la determinación de V(V) en aguas, se automatizó mediante el sistema de flujo continuo lo que hace posible usarlo en trabajos de rutina dada la simplicidad del montaje y la elevada frecuencia de muestreo (300 h⁻¹). Puede ser empleado dentro de un ámbito de concentraciones para el cual es factible encontrar V(V) en muestras de aguas naturales, esto reafirma su utilidad como sistema de control y cuantificación.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen la ayuda económica recibida del CONICET: BID-CONICET II, PID N° 030/92.

BIBLIOGRAFIA

- ¹⁰. S. Langard y T. Norseth: En «Handbook of the Toxicology of Metals», Elsevier, Amsterdam (1986).
- ¹¹. D. C. Crans, M. Shaia Gottlieb, J. Tawara, R. L. Bunch y L. A. Thiesen: *Anal. Biochem.*, **188**, 53 (1990).
- ¹². H. E. Stokinger: En «Patty's Industrial Hygiene and Toxicology» (G. D. Clayton y F. E. Clayton, Eds.) Wiley-Interscience, Vol. 2A, 1981.
- ¹³. E. Berman: En «Toxic Metals and Their Analysis» (L. Thomas Ed.) Heyden, London, 1980.
- ¹⁴. B. Patel, G. E. Henderson, S. J. Haswell y R. Grzeskowiak: *Analyst*, **115**, 1063 (1990).
- ¹⁵. T. Yotsuyanagi, J. Ito y K. Aomura: *Talanta*, **16**, 1611 (1969).
- ¹⁶. S. Nakano, M. Tago y T. Kawashima: *Anal. Sci.*, **5**, 69 (1989).
- ¹⁷. H. Hoshino y T. Yotsuyanagi: *Chem. Lett.*, **8**, 1445 (1984).
- ¹⁸. C. W. Fuller y J. M. Ottaway: *Analyst*, **95**, 28 (1970).
- ¹⁹. A. Sevillano-Cabeza, J. Medina-Escriche y F. Bosch-Reig: *Analyst*, **237**, 207 (1984).
- ²⁰. J. Miura: *Anal. Chem.*, **62**, 1424 (1990).
- ²¹. M. J. C. Taylor y J. F. van Staden: *Analyst*, **119**, 1263 (1994).
- ²². Md. J. Ahmed y A. K. Banerjee: *Analyst*, **120**, 2019 (1995).
- ²³. H. Bergamin F°, E.A.G. Zagatto, F.J. Krug y B.F. Reis: *Anal. Chim. Acta*, **101**, 1, 17-23 (1978).
- ²⁴. P. Schulz, B. Fernández Band, M. Palomeque y A. Allan: *Colloids and Surfaces*, **49**, 321 (1990).
- ²⁵. J.C. Miller y J.N. Miller: «Estadística para Química Analítica», Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., Wilmington, 1993.

AFINIDAD IQS

REVISTA DE QUIMICA TEORICA Y APLICADA

Editada por la
ASOCIACION DE QUIMICOS DEL INSTITUTO QUIMICO DE SARRIA

Redacción y Administración:

Vía Augusta, 390 - 08017 Barcelona - Tel. 93 203 89 00 - Fax 93 280 42 76

e-mail: afin@iqs.url.es - http://www.aiqs.es

Precio Suscripción Anual (6 números año)

España _____	6.000,- Ptas. 36,06 Euros + 4% de IVA
Portugal, Países de Latino-América y Filipinas _____	6.000,- Ptas. 36,06 Euros
Otros Países _____	80 dólares USA
Número suelto (ordinario) _____	1.500,- Ptas. 9,02 Euros + 4% de IVA
Número extraordinario _____	Precio especial