

44
29



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE METALES TRAZA EN AGUA
DE MAR POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORCION ATOMICA

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
MANUEL SANCHEZ ZARZA

México, D. F.

1989

FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	PAG.	2
CAPITULO I		
A. La composición del agua de mar	PAG.	3
B. Factores que afectan la distribución de los elementos traza en el agua de mar	PAG.	5
CAPITULO II		
Fundamentos de absorción atómica e instrumentación	PAG.	20
CAPITULO III		
Métodos directos en la determinación de metales traza en agua de mar	PAG.	35
Interferencias en absorción atómica	PAG.	45
CAPITULO IV		
Métodos de concentración de metales traza en agua de mar	PAG.	52
Evaporación	PAG.	52
Quelación-Extracción	PAG.	53
Coprecipitación	PAG.	64
Intercambio Iónico	PAG.	66
CAPITULO V		
Los elementos traza en el medio ambiente marino	PAG.	76

CAPITULO VI

Aplicación práctica de extracción
de un metal traza (níquel) en agua
de mar, mediante una resina de in-
tercambio iónico y cuantificación
por absorción atómica.

PAG. 82

CONCLUSIONES

PAG. 88

BIBLIOGRAFIA

PAG. 89

INTRODUCCION.

El estudio de los metales traza en el medio ambiente marino - ha sido de importancia en los proyectos de conservación del medio ambiente. Aproximadamente hace tres décadas, se han incrementado - los desechos al medio ambiente, entre los cuales destacan los metales traza; el ejemplo más difundido en este aspecto es el sucedido en la Bahía de Minamata en el Japón, donde los desechos de cadmio contaminaron a los peces de esa localidad, lo que resultó en la enfermedad llamada "Itai-Itai" y que es de grandes consecuencias para el hombre.

A la fecha casi no existen técnicas analíticas aprobadas internacionalmente para su análisis en el medio ambiente marino, varias instituciones realizan esfuerzos para estandarizar diversos métodos - que permitan una adecuada cuantificación de estos metales en el medio ambiente, hecho que permitirá establecer mejor sus concentraciones en diferentes ecosistemas. En base a esto en el laboratorio de Físicoquímica Marina del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología se ha planteado revisar algunas técnicas relacionadas con el estudio de estos elementos traza iniciando sus estudios en los cuerpos de agua.

De esta forma el alcance del presente trabajo es realizar una investigación bibliográfica de las diversas técnicas utilizadas para analizar las concentraciones de los metales traza en el agua de mar con el objeto de observar un panorama de la evolución de dichas - técnicas hasta años recientes, además será seleccionado un método, el cual sea factible de desarrollar en el laboratorio sin grandes recursos.

CAPITULO I.

A. LA COMPOSICION DEL AGUA DE MAR.

Los componentes del agua de mar se pueden dividir en dos grupos: componentes más abundantes (presentes en concentraciones mayores de 1 mg/l) y componentes menores o traza (presentes en concentraciones menores de 1 mg/l). Los componentes más abundantes están presentes en la misma proporción en todos los océanos del mundo, y son independientes del contenido de sal total, mientras que los elementos menores varían con la localidad, profundidad, etc.

La tabla 1 enlista los elementos más abundantes, asumiendo una concentración total de sal de 35.0 g/kg de agua de mar, y la tabla 2 enlista a los elementos traza.

En la tabla 2 se observa la existencia de intervalos substanciales para los elementos traza, esto se debe en parte, a las variaciones en las diferentes localidades del océano y a las diferentes épocas así como a los diversos métodos analíticos empleados en su determinación.

TABLA 1.

Componentes Mayores del Agua de Mar.		
	g/kg	µg/ml
Na	10.77	10,770
Mg	1.30	1,300
Ca	0.409	409
K	0.388	388
Sr	0.010	10
B	0.0045	4.5
Cl ⁻	19.37	19,370
SO ₄ ⁻²	2.71	2,710
Br ⁻	0.065	65

TABLA 2.

Componentes Menores
del Agua de Mar

Elemento	Concentración ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Elemento	Concentración ($\mu\text{g}/\text{l}$)
Ag	0.3	Mn	0.7
Al	0-1,900	Mo	9-11
Au	0.004-0.05	Ni	0.1-2.6
Ba	6-90	Pb	4
Bi	0.2	Rb	100-200
Cd	0.03-0.06	Sb	0.2
Ce	0.4	Sc	0.04
Co	0.05-0.7	Se	4-6
Cr	0.04-2.5	Si	10-1000
Cs	2	Sn	3
Cu	1-25	Th	0.001-0.1
F	1,400	Ti	1-9
Fe	0-60	U	0.3-2.5
Ga	0.5	V	0.2-4.6
Hg	0.03	W	0.1
I	50	Y	0.3
La	0.3	Zn	7-21
Li	100		

B. FACTORES QUE AFECTAN LA DISTRIBUCION DE LOS ELEMENTOS
TRAZA EN EL AGUA DE MAR.

B.1. Abundancia y Tiempo de Residencia.

La abundancia de los elementos traza en agua de mar se da en la --
Tabla 2.1 junto con su tiempo de residencia estimado. Richards --
(1956) criticó el uso de tales tablas sobre la base de que éstas -
"tacitamente implican que las concentraciones reportadas son de -
alguna manera representativas de todo el océano" y que tales valo-
res promedio pueden ser poco significativos debido a las grandes -
variaciones geográficas, de profundidad y a que los errores analí-
ticos y de muestreo permanecen con el tiempo. Concluyó que hasta -
1956 no había habido ningún análisis válido de las muestras de agua
profunda para los siguientes elementos: Sb, Ba, Ca, Cs, Cr, Co, Ga,
Ge, La, Pb, Hg, Mo, Ni, Se, Sc, Ag, Te, Th, W, Sn, V, Y, y Zn (y -
ciertamente ningún perfil detallado permitiendo la estimación de
los flujos oceánicos).

Desde aquel tiempo el conocimiento ha aumentado, sin embargo aún -
no existe ningún perfil oceánico seguro para muchos de estos ele-
mentos. Las concentraciones de estos elementos son improbables pa-
ra variar tanto como un orden de magnitud, excepto bajo condiciones
extremas, y esto significa que se requieran métodos analíticos muy
precisos para investigar su distribución, estados de oxidación y -
especiación química.

Cuanto tiempo puede permanecer un elemento químico en el agua de mar?
En 1952 Barth introduce el concepto de tiempo de residencia de un
elemento en agua de mar, el cual se define como:

$$\tau = \frac{A}{dA/dt}$$

donde A es la cantidad total del elemento disuelto en el océano y
dA/dt es la cantidad introducida al, o removida del océano cada --
año asumiendo un estado estable. Barth usó datos sobre el aporte -

1	H
55	

2	H ₂
1.7x10 ⁻⁹	

TABLA 2.1

3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne																						
2.6x10 ⁻³		6.3x10 ⁻¹⁰		4.1x10 ⁻⁴		2.2x10 ⁻⁷		1.0x10 ⁻⁴		55		1.5x10 ⁻³		7x10 ⁻⁹																							
1.2x10 ³				-				-				-																									
1.7x10 ³				1.5x10 ³								5.7x10 ⁵																									
2.3x10 ³																																					
11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																						
4.6x10 ³		5.2x10 ⁻¹		7.4x10 ⁻⁸		7.1x10 ⁻⁵		60		2.8x10 ⁻²		5.4x10 ⁻¹		1.1x10 ⁻¹																							
2.1x10 ³		2.2x10 ⁻¹		3.1x10 ⁻³		3.2x10 ⁻⁴		-		-		-		-																							
2.6x10 ³		4.5x10 ⁻¹		1x10 ⁻²		1x10 ⁻⁴		1.8x10 ⁻⁴		1.8x10 ⁻⁵		1x10 ⁻⁸																									
2.8x10 ³		1.2x10 ⁻¹																																			
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr		
1.0x10 ⁻³		1.6x10 ⁻⁶		1.3x10 ⁻¹¹		2x10 ⁻⁸		5.7x10 ⁻⁹		2.0x10 ⁻⁹		3.5x10 ⁻⁸		8x10 ⁻¹⁰		2.5x10 ⁻⁸		2.5x10 ⁻⁸		8x10 ⁻⁹		7.6x10 ⁻⁸		4.5x10 ⁻⁸		6.9x10 ⁻¹⁰		5.8x10 ⁻⁸		2.5x10 ⁻⁹		8.4x10 ⁻⁴		2.4x10 ⁻⁴			
1.5x10 ⁻³		1x10 ⁻⁶		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
1.5x10 ⁻³		8x10 ⁻⁶		9x10 ⁻⁴		1.3x10 ⁻⁴		8x10 ⁻⁴		6x10 ⁻³		1x10 ⁻⁴		2x10 ⁻²		3x10 ⁻⁴		1.8x10 ⁻⁴		5x10 ⁻⁴		2x10 ⁻⁴		1x10 ⁻⁴		1x10 ⁻⁴		3x10 ⁻⁴		2x10 ⁻⁴		1x10 ⁻⁸					
7x10 ⁻³		1x10 ⁻⁶																																			
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe		
1.4x10 ⁻²		2.1x10 ⁻²		1.5x10 ⁻¹⁴		3.3x10 ⁻¹⁴		1x10 ⁻¹⁴		1x10 ⁻¹																											
2.1x10 ⁻⁴		1x10 ⁻⁷																																			
2.1x10 ⁻⁴		1.9x10 ⁻⁷																																			
4x10 ⁻⁴		9x10 ⁻⁶																																			
55	Cs	56	Ba	57	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn		
3x10 ⁻⁷		1.5x10 ⁻⁷		2x10 ⁻¹¹		4x10 ⁻¹¹		1x10 ⁻¹¹		3x10 ⁻¹⁰		2x10 ⁻¹¹																									
-		5x10 ⁻⁴		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
6x10 ⁻⁵		9x10 ⁻⁴		3x10 ⁻²																																	
87	Fr	88	Ra	89	Ac																																
		3x10 ⁻¹⁶																																			
88	Ce	89	Pr	90	Nd	91	Pm	92	Sm	93	Eu	94	Gd	95	Tb	96	Dy	97	Ho	98	Er	99	Tm	100	Yb	101	Lu										
1x10 ⁻¹⁰		4x10 ⁻¹²		1.4x10 ⁻¹¹				3x10 ⁻¹²		9x10 ⁻¹³		4x10 ⁻¹²		9x10 ⁻¹³		6x10 ⁻¹²		1x10 ⁻¹²		4x10 ⁻¹²		8x10 ⁻¹³		5x10 ⁻¹²		9x10 ⁻¹³											
90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	Nc	103	Lv										
4x10 ⁻¹¹		2x10 ⁻¹⁴		1.4x10 ⁻⁸																																	
-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
2x10 ⁻²				3x10 ⁻⁶																																	

CONCENTRACION TOTAL (MOLAR)	
Tiempo de residencia según Barth	
Tiempo de residencia (años) Goldberg y Arrhenius	
Tiempo de residencia más recientemente estimado Goldberg et. al. (1971).	

de ríos y se pueden calcular pocos valores debido a la falta de -
datos precisos. Goldberg y Arrhenius en 1958 llevaron a cabo una -
mayor reinvestigación del problema usando en vez de estimar las ve-
locidades a las cuales los elementos son removidos del agua de mar
el cálculo de sus velocidades de incorporación dentro de los sedi-
mentos marinos. Sus conclusiones están notablemente de acuerdo con
las de Barth, no obstante las hipótesis envueltas, y subsecuentes
investigaciones, no se ha alterado el conocimiento anterior. La -
Figura 1 muestra una gráfica logarítmica del tiempo de residencia
contra el número atómico, y a pesar de las grandes diferencias --
(huecos vacíos) de los datos, se observa una cierta periodicidad.
Los metales alcalinos y alcalinotérreos (exceptuando al Be con su
notable característica covalente) tienen largos tiempos de residen-
cia, los cuales disminuyen con el incremento del número atómico -
siguiendo la disminución del radio iónico efectivo hidratado y las
energías de hidratación. Los elementos Al, Ti, Cr, Fe, y Th, que for-
man hidróxidos insolubles, tienen cortos tiempos de residencia, y
dentro de cada serie de transición hay una tendencia para el tiempo
de residencia a incrementarse con el aumento del número atómico.
Los tiempos de residencia deben ser vistos con precaución, ya que
se basan en la hipótesis de que la mezcla de las aguas aportadas -
por los ríos, deshielos, etc. con el agua de mar se lleva a cabo -
en un tiempo menor al tiempo de residencia. Existe un acuerdo gene-
ral de que la circulación del agua profunda de los océanos se lle-
va a efecto cada mil años, y que los tiempos de residencia deriva-
dos para Al(10^2 años), Fe(2×10^2 años), La(6×10^2 años) y Th(2×10^2
años) son significativamente más cortos.
Más que importante, el concepto de tiempo de residencia implica que
el material se introduce directamente de los ríos a lo profundo del
océano, y que esto no toma en cuenta los procesos de movimiento -
estuarino, los cuales son de gran importancia para algunos elemen-

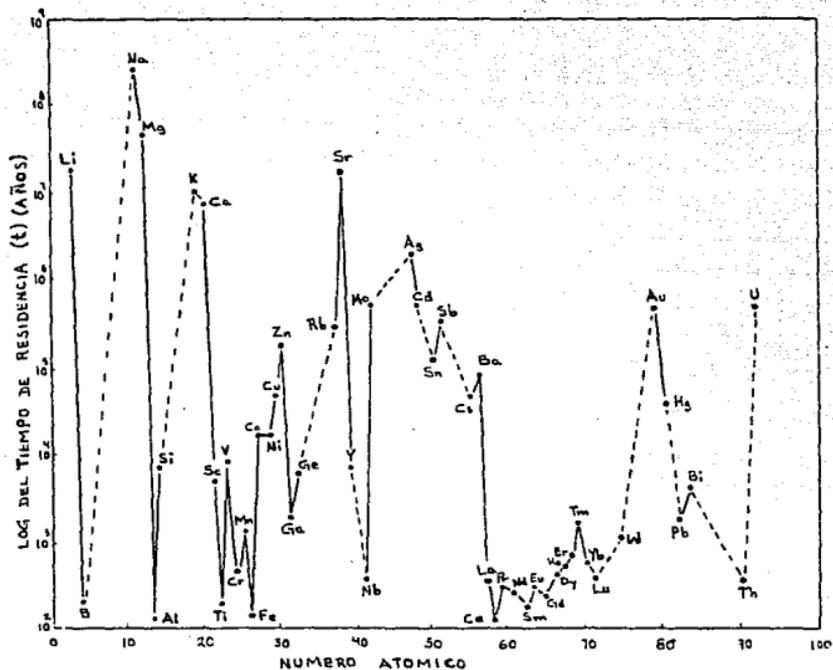


Fig. 1. Tiempo de residencia de varios elementos en agua de mar graficados contra número atómico.

tos. Goldberg et. al. (1971) han derivado tiempos de residencia para elementos en aguas superficiales, ZS_x ,

$$ZS_x = \frac{C_x(\text{superficie})}{C_x(\text{profundidad})} ZS_{Cl^-}$$

donde C_x y C_x son las concentraciones del elemento X en agua de superficie y profunda respectivamente, ZS_{Cl^-} representa el tiempo de residencia del ion cloruro en las aguas superficiales en la cual se asume ser una propiedad conservativa, i.e. que es transportado únicamente por mezclado. Sin embargo el tiempo de residencia del agua en la superficie de la capa mezclada es aproximadamente de 10-20 años, entonces el silicio y el fósforo los cuales exhiben variaciones de más de un orden de magnitud con la profundidad, tendrán tiempos de residencia en la superficie del agua de poco menos de 2 años, y el bario y el radio podrían removerse de 5 a 10 años.

B.2. APOORTE Y REMOCION

B.2.1. Aporte.

Una excelente revisión del conocimiento del flujo de masas del material desgastado se dió por Garrels y Mackenzie (1971). Donde se estima que 2.5×10^{16} g del material se adiciona al océano cada año, y que el 90% de esta carga (2.25×10^{16} g/año) se transporta por ríos 0.42×10^{16} g/año en el estado disuelto y 1.83×10^{16} g/año como sólidos. Otros flujos son transportados por hielo 0.2×10^{16} g/año, del cual el 90% es del continente Antártico. Por último el flujo de polvo atmosférico es de 0.0006×10^{16} g/año.

B.2.2. Aporte por Ríos.

Los datos sobre la composición química de aguas de ríos se ha compilado por Livingstone (1963) y por Durum y Hafy (1963). La figura 2 se redibujó desde aquella por Durum y Hafy y muestra los intervalos de concentración encontrados para 17 elementos menores en

los ríos más grandes del mundo (Missisipi, Amazonas, etc.) junto con los valores medios del Norte de América. Los datos incluyen carga disuelta y particulada, y se debe notar que únicamente cinco elementos (Al, Fe, Mn, Ba, Sr) tienen concentraciones mayores a 100 $\mu\text{g}/\text{l}$, y el resto tiene valores medios de 10 $\mu\text{g}/\text{l}$ o menos. Sin embargo los procesos químicos que ocurren en la interface Río/Océano son pobremente entendidos, y son de gran importancia cuando se da una interpretación propia a los tiempos de residencia citados en la Tabla 2.1. Porque en las plumas de los ríos hay una transición de un medio de baja fuerza iónica a otro de alta fuerza iónica, y generalmente de un pH bajo a otro alto. Además existe una amplia oportunidad para que ocurran reacciones de precipitación, adsorción-desorción y precipitación-disolución.

Liss y Spencer (1970) estudiaron la remoción del silicio en el estuario Welsh examinando la desviación de la linealidad de los diagramas sílice-salinidad, y un estudio similar se llevo a cabo por Wollast y de Broeu (1971) en el estuario Scheldt. Otro estudio de remoción es el efectuado para la determinación de hierro disuelto (Coonley et. al., 1971) en un río de Nueva Jersey (el Río Mullica), observandose una notable deflexión del hierro a altas clorinidades (por tanto a altas salinidades). Dicha deflexión (Fig. 3) se atribuye a la oxidación del Fe(II) a Fe(III) y posterior hidrólisis, floculación y precipitación.

No todos los procesos estuarinos conducen a una neta remoción de los elementos químicos desde que entra el agua de río. Kharkhar et. al. han conducido un estudio completo del suministro de Ag, Mo, Sb, Se, Cr, Co, Rb, y Cs por los ríos a los océanos. Para este estudio muestras del Missisipi y algunos ríos menores de Estados Unidos, junto con muestras del Rhone y Amazonas se analizaron, un resumen de los datos se muestran en la Tabla 3.

Además se investigaron los procesos estuarinos de adsorción-desor-

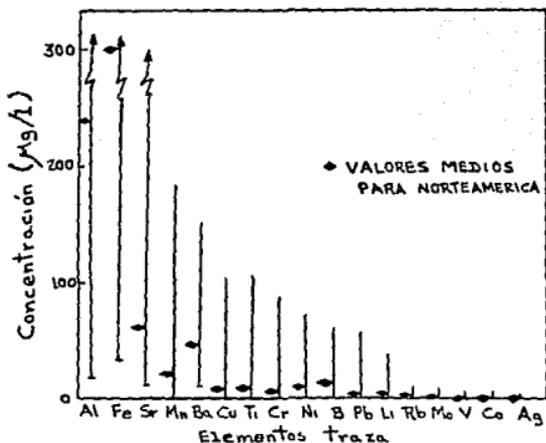


Fig. 2. Valores observados de las concentraciones de elementos traza en los ríos más grandes del mundo.

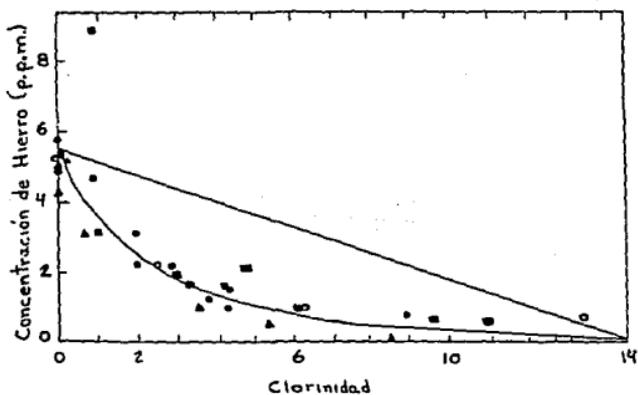


Fig. 3. Hierro disuelto contra clorinidad de muestras del río Múlica y de la Gran Bahía de Nueva Jersey.

TABLA 3

La composición de los elementos menores en agua de río.
(Kharkar et. al., 1968)

Elemento	Concentración Promedio ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Rango ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Ag	0.30	0.10-0.55
Sb	1.1	0.27-4.90
Cr	1.4	0.10-3.08
Co	0.19	0.37-0.44
Rb	1.1	0.56-1.61
Cs	0.02	0.011-0.043
Se	0.20	0.114-0.348
Mo	1.8	0.44-5.67

TABLA 4

Sumistro disuelto, por desorción y total de Co, Ag y Se a
los océanos.

Elemento	Promedio en ríos ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Absorción en ríos y desorción en agua de mar ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Total de carga soluble ($\mu\text{g l}^{-1}$)
Co	0.15	0.39	0.54
Ag	0.31	0.02	0.33
Se	0.20	0.04	0.24

ción llevados a cabo por estudios de laboratorio con montmorilonita, illita, caolinita, óxido férrico, dióxido manganeso, hidróxido férrico hidratado y limo pantanoso. Estas fases sólidas se equilibraron con trazadores radioactivos (^{60}Co , ^{110}Ag , ^{51}Cr , ^{99}Mo) en agua destilada a concentraciones del elemento estable aproximándose a aquellas del agua de río. Las muestras se filtraron y se agregaron al agua de mar natural, y nuevamente se permitió que se lograra el equilibrio. Los resultados mostraron una neta desorción de Co, Ag, y Se de las arcillas y del dióxido de manganeso debido al desplazamiento de los metales mantenidos en la superficie por las iones calcio y magnesio presentes en el agua de mar.

Sobre la base de estos resultados se calculó el aporte de Co, Ag, y Se soluble a los océanos (Tabla 4) y se propuso modificar el tiempo de residencia oceánica. Estas conclusiones no se han verificado por experimentos en el campo.

B.2.3. Aportes Adicionales.

Otros aportes de elementos menores que no sea de ríos son difíciles de valorar, pero pueden ser importantes localmente, como por ejemplo de las costas africanas y australianas donde las tormentas de arena del desierto transportan grandes cantidades de material, o por elementos específicos volatilizados por la actividad industrial del hombre. Hoffman et. al. (1969) han examinado la distribución de V, Cu, y Al en la atmósfera baja entre California y Hawaii, y reportan los siguientes valores promedio: Cu 13 ng/m^3 , V 0.17 ng/m^3 , Al 18 ng/m^3 (para muestras de Hawaii).

Sobre las bases de las relaciones de concentración de estos elementos a aquella del sodio se postuló que la materia particulada tiene una fuente no marina y se sugirió que el Al y V fueron derivados del desgaste continental. La fuente de la alta concentración de cobre se desconoció, sin embargo la variación de la relación Na/Cu con la distancia del país (Fig. 4) puntualizó la probabilidad de -

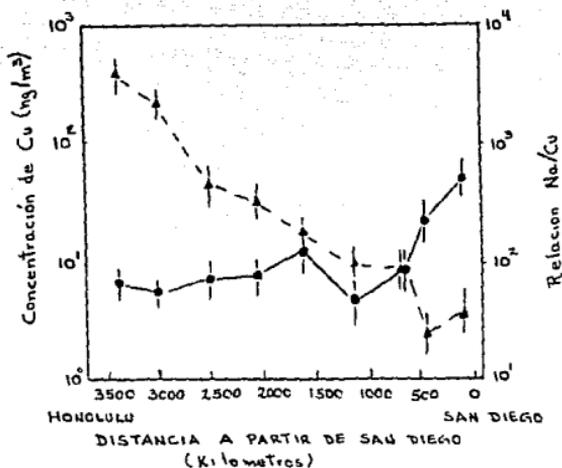


Fig. 4. Variación en la concentración de cobre (línea continua) y de la relación sodio/cobre (línea punteada) para la materia particulada atmosférica con la distancia de San Diego a Honolulu.

un origen industrial.

Si bien el vulcanismo pudo haber sido una fuente significativa de los metales traza en el pasado, no parece serlo en el presente. Horn y Adams (1966) han reexaminado el balance geoquímico clásico dado por Goldschmidt en 1933, en el cual la cantidad de roca ígnea primaria que ha sido desgastada es comparada a la composición de los sedimentos y del agua de mar. Concluyendo que 10 elementos (Cl, S, Mn, Br, B, Pb, As, Mo, I, Se) pueden no tomarse dentro del balance, de éstos, los elementos volátiles pueden tener origen volcánico. Boström y Peterson (1966) y Boström et. al. (1969) han reportado áreas de sedimentos pobres en alumina, y ricos en ferromanganeso, - estos últimos derivados de los precipitados hidrotermales de la elevación Este del Pacífico.

B.3. Remoción.

En un elemento aportado en forma abundante, si ningún otro proceso de transporte opera, su concentración en el mar debe controlarse por la solubilidad de su compuesto poco soluble. Sin embargo como Goldschmidt (1937) observó, muchos metales están notablemente insaturados con respecto a sus compuestos poco solubles, y el suministro de metales durante el tiempo geológico ha sido más que suficiente para lograr su saturación. Evidentemente, algún otro mecanismo de remoción debe estar operando, y Goldschmidt sugirió que la adsorción sobre precipitados de óxido férrico fue un proceso apropiado. Krauskopf (1956) emprendió un mayor examen de los factores que controlan la concentración de 13 elementos (Zn, Cu, Pb, Bi, Cd, Ni, Hg, Ag, Cr, Mo, W, V) en el agua de mar. Calculó los productos de solubilidad para sus compuestos más insolubles y sugirió que sólo para el estroncio y el bario podría la saturación ser un control en medio anaerobio, la precipitación de sulfuros metálicos posiblemente controla a Cu, Zn, Hg, Ag, Cd, Bi, y Pb. Sin embargo, hace mucho - que el medio anaerobio oceánico es raro, esto es diferente a que -

éste mecanismo ejerza un significado sobre el control en el océano. La adsorción sobre óxido férrico, dióxido de manganeso, apatita, - montmorillonita, plancton seco y limo pantanoso fue probado y se encontró ser un posible control para Zn, Cu, Pb, Bi, Cd, Hg, Ag, y Mo. Finalmente, una evaluación de los mecanismos de remoción biológica se realizó a partir del conocimiento de los factores de concentración de los organismos marinos, de lo que se concluyó que el V, Ni y posiblemente Co, W, y Mo se controlan por estos medios.

La remoción de los elementos traza del agua de mar por procesos inorgánicos toma lugar por adsorción y precipitación. La precipitación de un elemento a través del exceso del producto de solubilidad ocurre pero raramente en los océanos, sin embargo esto puede ser significativo en los estuarios. La adsorción, por material suspendido y el sumergimiento de las partículas detritales es el principal mecanismo de remoción inorgánico que se ha invocado. La naturaleza de éste proceso hace difícil evaluar su significado cuantitativo en el océano, sin embargo los análisis químicos de partículas suspendidas no distinguen entre los compuestos adsorbidos y los intrínsecos, y los estudios de laboratorio de la comprensión de las fases sólidas puras o sedimentos naturales pueden aproximarse sólo rudamente a las condiciones naturales.

Muchos experimentos se han llevado a cabo con radionúclidos, y el equilibrio entre el isótopo y el elemento estable no siempre se logra. La adsorción se atribuye a la débil atracción electrostática, dependiente de la carga superficial de la fase sólida al pH apropiado y a las fuertes interacciones específicas que envuelven algún grado del enlace químico. Es decir, la secuencia de la selectividad variará con la fase sólida. La probable secuencia para el decremento por los sedimentos de mar profundo como se dedujo de los experimentos del laboratorio por radioisótopos es $^{147}\text{Pm} > ^{106}\text{Ru} > ^{54}\text{Mn} > ^{95}\text{Zr} / \text{Nb} > ^{59}\text{Fe} > ^{65}\text{Zn} > ^{86}\text{Rb} > ^{137}\text{Cs}, \text{U}, \text{Pu} > ^{90}\text{Sr} > ^{45}\text{Ca}$ (Daurema 1969). La secuen

cia correspondiente para la comprensión por los nódulos ferromanganesos basada sobre los análisis químicos directos parece ser: $Co > Ni > Cu > Zn > Ba > Sr > Ca > Mg$. Para ambas fases sólidas la gran selectividad por los metales de transición más que para los metales alcalinos es aparente. La evidencia más directa para la adsorción como mecanismo de transporte viene de las comparaciones de los estudios de laboratorio de radionúclidos con observaciones de campo del destino de los desechos radioactivos (Duursma y Gross, 1971). Es posible definir un coeficiente de distribución para un proceso de adsorción y es la relación de la cantidad de radionúclido presente - adsorbido en una unidad de volumen de sedimento seco respecto a una unidad de volumen de agua de mar en equilibrio. Los coeficientes de distribución para varios isótopos para diversas fracciones de tamaño de sedimento son mostradas en la tabla 5 y los datos para la actividad encontrada en sedimentos naturales es dada para comparación. Las fuertes correlaciones sugieren que la remoción ocurre por un proceso de adsorción.

La remoción de los elementos traza por plancton pueda llevarse a efecto a través de la asimilación por los organismos, un transporte posterior como material fecal o por el cuerpo del organismo al fondo marino. La adsorción sobre detritos orgánicos presentes en agua de mar puede también ocurrir. Los cálculos basados en una simple comprensión muestran que el hecho de que un elemento esté concentrado en diversas especies planctónicas no conduce necesariamente a grandes variaciones en la concentración del elemento disuelto. Se ha investigado la distribución de Cu, Zn, y Ni (Spencer y Brewer, 1969) en el Mar de los Sargazos y en el Golfo de Maine. Calculándose que el fósforo presente en el Golfo de Maine por fitoplancton podría ser de 4.34 mg/m^2 para la estación de Marzo a Octubre. La relación Cu:P en fitoplancton es de aproximadamente de 6.5×10^3 indicando que la toma de Cu por fitoplancton debería ser de 28 mg/m^2 -

DISTRIBUCION DE RADIONUCLIDOS ADSORBIDOS Y RADIOACTIVIDAD TOTAL EN FRACCIONES DE DIFERENTE TAMAÑO EN TRES TIPOS DE SEDIMENTO.

Sedimentos		Coeficientes de distribución para cada tamaño de fracción (valor $\times 10^2$)											
Origen	Tamaño de las fracciones μm	% peso	^{90}Sr	^{137}Cs	^{106}Ru	^{59}Fe	^{65}Zn	^{60}Co	^{147}Pm	^{54}Mn	$^{95}\text{Zr, Nb}$	^{144}Ce	
Mar Wadden de Holanda	>64	51.1 ± 4.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.9	0.0	0.0	0.3	0.4	
	32-64	21.7 ± 4.5	0.0	1.6	3.1	76.0	0.0	3.7	0.0	1.4	12.0	3.3	
	16-32	9.5 ± 3.2	0.0	5.4	0.0	53.0	260.0	65.0	0.0	35.0	56.0	120.0	
	8-16	5.0 ± 2.0	0.0	12.0	7.3	370.0	490.0	59.0	0.0	8.0	1040.0	950.0	
	<4	8.4 ± 1.9	0.0	16.0	5.2	510.0	380.0	430.0	320.0	490.0	1270.0	540.0	
		3.7 ± 0.9	26.0	6.2	4.7	540.0	112.0	220.0	280.0	97.0	670.0	124.0	
Mediterráneo de Monaco	>64	0.0	-	-	-	-	5.2	-	-	-	-	-	
	32-64	3.0 ± 1.3	15.0	2.8	41.0	15.0	68.0	380.0	24.0	19.0	117.0	32.0	
	16-32	15.2 ± 4.2	2.5	1.3	11.0	101.0	140.0	540.0	0.8	41.0	290.0	73.0	
	8-16	36.5 ± 8.6	7.6	1.4	22.0	118.0	150.0	730.0	4.5	61.0	150.0	92.0	
	4-8	39.1 ± 7.5	9.3	2.3	34.0	183.0	140.0	820.0	101.0	76.0	310.0	147.0	
	<4	6.2 ± 1.9	5.9	0.5	7.8	63.0	97.0	140.0	130.0	23.0	160.0	41.0	
Sedimentos													
Origen	Tamaño de las fracciones μm	% peso	Radioactividad $\mu\text{Ci/g}$ de peso seco.										
Mar de Irlanda	100-200	26.0	2.0×10^{-4}										
	50-100	27.4	3.0×10^{-4}										
	20-50	22.6	9.0×10^{-4}										
	Sellafield	10-20	14.0	Radioactividad = $1.3 \pm 0.4 \times 10^{-6} \mu\text{Ci/cm}^2$ específica									
		4-10	5.1	4.6×10^{-3}									
	<4	4.0	6.2×10^{-3}										

Los sedimentos del Mar Wadden de Holanda y del Mediterráneo se suspendieron en agua de mar enriquecida en radionúclidos por un mes (30 g de sedimento en 20 litros de agua de mar); los tamaños de las fracciones se separaron por técnicas de sedimentación.

Para ^{65}Zn , se usaron otros sedimentos del Mediterráneo con 3.3%, 6 μm ; 7.6%, 32-64 μm ; 49.2%, 16-32 μm ; 24.9%, 8-16 μm ; 12.7%, 4.8 μm y 2.3%, 4 μm .

Los sedimentos del Mar de Irlanda se expusieron en un campo de radionúclidos descargados cerca de Sellafield..

en el mismo periodo. Asumiendo una concentración de Cu disuelto de 3 $\mu\text{g}/\text{l}$ entonces una columna de agua de mar de 50 m de profundidad contiene 150 mg de Cu por metro cuadrado. Si la hipótesis extrema indica que el cobre se pierde sólo en los sedimentos y si además - se asume que nada se regenera a la columna de agua o se adiciona - por mezclado, entonces las aguas superficiales podrían ser agotadas en cobre por un 18% al final de la estación.

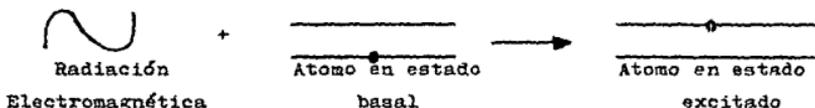
En la práctica ningún agotamiento o consumo de cobre se observa. Los factores de concentración para el plancton marino se pueden definir como el ratio o relación de la concentración de un elemento en un organismo a aquella concentración directamente disponible de los organismos del medio ambiente. Para el fitoplancton esto se refiere a la acumulación de los elementos traza directamente del agua de mar. El flujo conducido biológicamente de un elemento a través del océano es determinado no sólo por el factor de concentración - en el fitoplancton, sino por el pasto y excreción de la producción del fitoplancton por zooplancton. Kuenzler (1965) ha mostrado los factores involucrados en el transporte vertical biológico del hierro, donde el transporte de este elemento a través de la termoclina se controla por el flujo de las heces fecales, de los organismos - muertos, y también a través de los exoesqueletos de las especies - del zooplancton.

Debido a que la concentración y distribución de los elementos traza varía por diversos factores, es necesario cuantificarlos de alguna manera y un método relativamente simple lo constituye la espectroscopia de absorción atómica, por lo tanto en el siguiente capítulo se expondrán los fundamentos de esta técnica instrumental.

CAPITULO II.

A. FUNDAMENTOS DE ABSORCION ATOMICA E INSTRUMENTACION.

Cuando una radiación electromagnética de una longitud de onda definida se hace incidir sobre un átomo libre en estado basal, éste absorberá parte de la radiación y pasará a un estado excitado en un proceso conocido como absorción. Este proceso se esquematiza a continuación.



La radiación, que es una fuente de excitación del átomo en el esquema anterior, es además un tipo de energía que adopta muchas formas, siendo las más fácilmente reconocibles la luz y el calor radiante. La capacidad del átomo para absorber radiación a longitudes de onda muy específicas -visible y ultravioleta- es utilizada en espectrografía de absorción atómica.

La cantidad de interés en las mediciones de absorción atómica es la cantidad de radiación que se absorbe a una longitud de onda característica cuando ésta pasa a través de una fase gaseosa de átomos. Conforme se incrementa el número de átomos en el paso de luz, la cantidad de radiación absorbida se incrementa en una forma predecible. De tal forma que mediante la medición de la cantidad de luz absorbida se puede realizar una determinación cuantitativa del elemento presente. El uso de fuentes especiales de radiación y una cuidadosa selección de la longitud de onda permite la determinación cuantitativa específica de elementos individuales en presencia de otros.

La fase gaseosa de átomos necesaria para las mediciones de absorción

atómica se produce por el suministro suficiente de una energía térmica a la muestra para disociar los compuestos químicos a átomos libres. Para este propósito se aspira una solución de muestra dentro de una flama alineada en el haz de luz.

Bajo las condiciones propias de la flama, muchos de los átomos se mantendrán en estado basal, los cuales son capaces de absorber luz a la longitud de onda analítica proveniente de la fuente de radiación. La facilidad y rapidez a la que se pueden hacer determinaciones precisas y exactas con esta técnica han hecho a la absorción atómica uno de los métodos más populares para la determinación de metales pesados.

El proceso de absorción atómica se ilustra en la Figura 6. Cuando un rayo P_0 pasa a través de una celda de flama que contiene una nube de átomos en estado basal, parte de este rayo se absorbe y el rayo que sale P es de una intensidad menor al incidente.



FIGURA 6

La relación entre el rayo que sale y el que incide se denomina transmitancia, T :

$$T = P/P_0$$

La cantidad de radiación absorbida es proporcional al número N de átomos, iones o moléculas capaces de absorber energía, por lo tanto, T disminuye a medida que la concentración aumenta.

Ley de Lambert y Beer. Si se divide la celda de flama que contiene la nube de átomos en pequeñas secciones (Figura 6a), en cada sección se absorberá una pequeña cantidad de radiación ΔP , que es proporcional a ΔN , la cual está dada por la relación:

$$P = -kP N \quad (1)$$

donde:

k = constante de proporcionalidad

P = poder radiante

El signo negativo se debe a que la radiación disminuye.

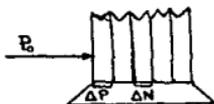


Fig. 6a.

Si las secciones se hacen infinitamente pequeñas la ecuación anterior se puede dar en forma de diferencial:

$$dP = -kPdN \quad (2)$$

$$\frac{-dP}{P} = k dN \quad (3)$$

y, por integración entre los límites P y P_0 y N y cero para el número de átomos, iones o moléculas presentes en la nube atómica:

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = k \int_0^N dN \quad (4)$$

$$\ln \frac{P_0}{P} = kN \quad (5)$$

Como N es proporcional a la concentración y a la longitud de la celda por donde atraviesa el rayo:

$$N = k'bc \quad (6)$$

donde: b = longitud de la celda

c = concentración de átomos en la fase gaseosa o nube atómica

k' = constante de proporcionalidad

Sustituyendo la ecuación (6) en la (5) y combinando k , k' y la conversión del logaritmo natural a logaritmo de base 10, se obtiene una constante llamada absortividad \underline{a} . La ecuación queda entonces como:

$$\log \frac{P_0}{P} = abc$$

que se conoce como ley de Beer y rige la espectrofotometría de absorción, se aplica a soluciones, gases y sólidos.

Varios términos se vinculan en absorciometría y son:

$$\log P_0/P = A \quad A \text{ se denomina absorbancia}$$
$$P/P_0 = 10^{-abc} = T \quad T \text{ se denomina transmitancia}$$

El porcentaje de transmitancia es $100T$, el porcentaje de absorbancia es $100(1 - T)$.

La absorbancia es el término más conveniente para caracterizar la absorción de luz en espectrofotometría de absorción atómica y se define como:

$$A = abc$$

donde "A" es la absorbancia, "a" es el coeficiente de absorción, una constante que es característica de las especies absorbentes, "b" es la longitud del paso de luz interceptado por la celda de absorción y "c" es la concentración de las especies absorbentes en la celda de absorción. Esta ecuación establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes para un conjunto dado de condiciones instrumentales. Una gráfica de la absorbancia, A, en función de la concentración, c, generará, dentro del intervalo de concentraciones en el que se cumple la ley de Beer, una recta (Figura 7). Mediante esta gráfico puede obtenerse la concentración de una solución desconocida si su concentración está entre los límites de concentración de las soluciones de calibración.

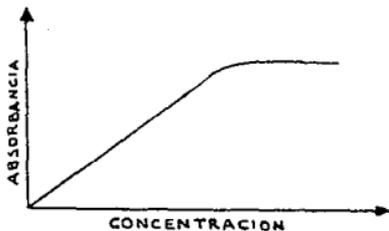


Figura 7

B. Sensibilidad y Límite de Detección.

Sensibilidad y límite de detección son términos que describen dos características de ejecución instrumental en absorción atómica. Para la absorción en flama, esto es expresado en términos de la concentración del elemento en microgramos por mililitro requeridos para producir una absorción del 1%, o en términos de unidades de absorción, la sensibilidad son los microgramos del elemento por mililitro, los cuales dan una absorbancia de 0.0044.

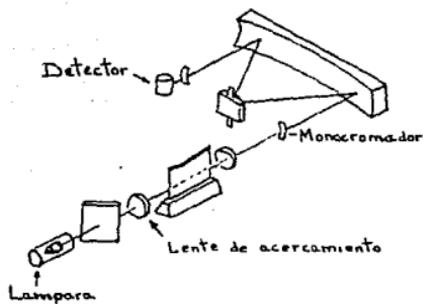
La sensibilidad determina la eficiencia del aparato y la exactitud de los resultados. La muestra en estudio debe tener una concentración entre 10 y 100 veces mayor que el valor de la sensibilidad. Límite de detección se define como la mínima concentración de elemento que produce una señal distinguible, o bien como la mínima concentración de elemento que puede detectarse con un 95% de certeza. También se define como la concentración de una solución acuosa que produce una señal igual al doble, o mayor, que la señal de fondo.

C. Instrumentación empleada en Absorción Atómica.

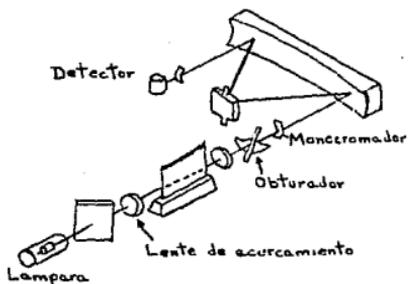
En absorción atómica existen tres sistemas de instrumentación, los cuales serán descritos a continuación.

Sistema de un sólo haz y que produce corriente directa.

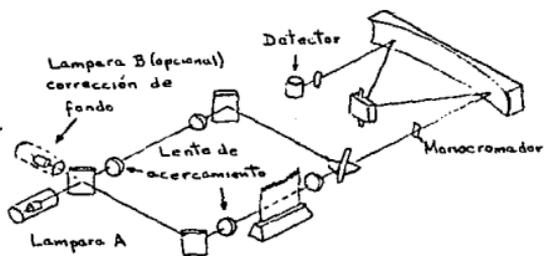
En este sistema tanto la radiación proveniente de la flama como de la fuente de radiación es continua, por lo tanto, produce corriente directa en el detector. La radiación proveniente del cátodo hueco pasa a través de la flama, la línea de resonancia de interés se separa por un monocromador o filtro y pasa al detector. La desventaja que presenta este sistema se debe a las diferencias que producen las radiaciones de la flama y a las variaciones de intensidad de la fuente de radiación, las cuales no se pueden eliminar fácilmente (Figura 8a).



a)



b)



c)

Fig. 8. Diagramas ópticos de espectrómetros de absorción atómica de a) un solo haz: b) un solo haz con obturador y c) de doble haz.

Sistema de un sólo haz de corriente alterna.

En este sistema la luz de la fuente se hace intermitente por medio de un obturador rotatorio y la luz de la flama permanece sin alteración, lo que produce una corriente alterna en el detector, que sólo proviene de la fuente de radiación, eliminandose las interferencias producidas por la flama (Fig. 8b).

Sistema de doble haz de corriente alterna.

En el sistema de doble haz, el obturador rotatorio es un disco que contiene sectores reflejantes y se encuentra sometido a un movimiento giratorio, el cual rompe la continuidad del haz luminoso procedente de la lámpara y produce dos rayos intermitentes o pulsantes, uno de los cuales sirve como referencia y el otro atraviesa la muestra donde se efectúa la absorción. Esto da origen en el detector a una señal producida por la relación de los dos rayos intermitentes, evitando así las interferencias producidas por la radiación continua de la flama o las variaciones provenientes de la fuente de radiación (Fig. 8c).

D. Fuentes de Absorción Atómica.

Como fuentes externas de luz se usan tanto las lámparas de cátodo hueco como tubos de descarga sin electrodos. Una lámpara de cátodo hueco tiene una cubierta de Pyrex y una ventana de cuarzo. En el interior cuenta con un alambre de ánodo situado a lo largo del exterior de un cátodo cilíndrico tal como lo muestra la Figura 9.

La lámpara se construye al vacío y se llena con un gas monoatómico ultrapuro (para evitar espectros moleculares continuos), que generalmente es neón, o algunas veces argón, a unos cuantos milímetros de mercurio. Las lámparas operan a corrientes inferiores a 30 mA y con voltajes hasta de 300 V.

La descarga se produce entre los dos electrodos. El cátodo (4.0 mm de diámetro interno) se bombardea con los iones del gas inerte, de

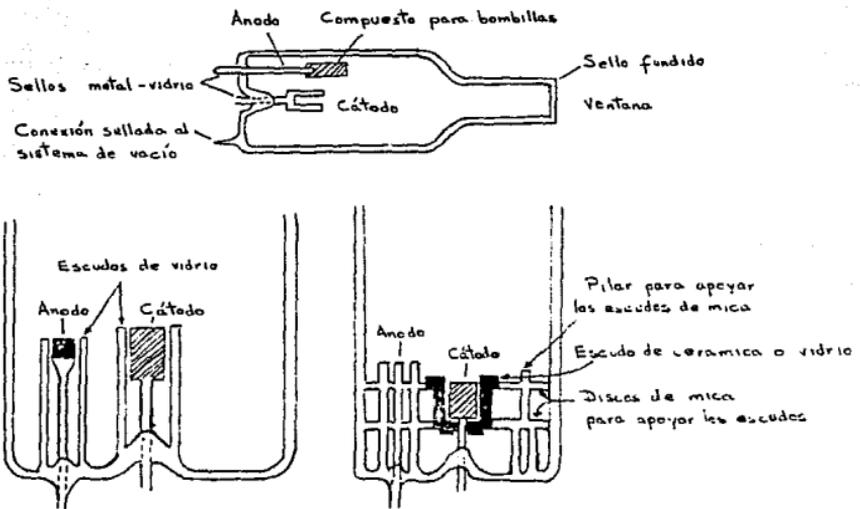


Fig. 9. Diagrama esquemático de una lámpara de cátodo hueco de tipo escudado.

carga positiva, que se aceleran hacia la superficie de dicho cátodo por medio del potencial existente en la descarga. La energía de estos iones del gas de llenado hace que se produzca una eyección o chisporroteo del material del cátodo, aún cuando el elemento sea muy poco volátil. Los átomos del chisporroteo se emiten hacia el plasma y pueden ser excitados para producir sus espectros atómicos con otras colisiones con los átomos excitados del gas de llenado. Cuando al cátodo se le da forma de cilindro, la descarga tenderá a concentrarse en el hueco, y el chisporroteo y la excitación resultan más eficientes. Un escudo protector de mica (no conductor) alrededor del exterior del cátodo, justo por debajo de los labios, hace que la lámpara irradie con más intensidad, pues el escudo impide las descargas falsas hacia el exterior del cátodo. Normalmente se utiliza una lámpara para cada elemento.

La construcción del cátodo difiere para los diversos metales. Si los metales son maleables, la totalidad del cátodo se construye con el metal. Si son costosos, se inserta un recubrimiento delgado de un cátodo de cobre. Cuando el punto de fusión del metal es bajo se usa un cátodo portador en forma de copa. Para metales duros o frágiles, se usa una aleación o polvo prensado tal como se hace con las lámparas de multielementos.

La forma de la línea espectral emitida por la fuente tiene gran importancia. Un aumento de la corriente de la lámpara incrementará su intensidad, pero la sensibilidad se reduce por el ensanchamiento de líneas y la autoinversión para algunos de los elementos.

El ensanchamiento de Doppler, se debe a los movimientos de los átomos radiantes como resultado de la actividad térmica. Para una cierta línea atómica, el ensanchamiento es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura. Para líneas espectrales estrecha provenientes de la fuente, la temperatura del plasma radiante debe mantenerse tan baja como sea posible. Esto se lleva a cabo manteniendo la

corriente de la lámpara a un nivel bajo. El ensanchamiento por auto absorción se debe a la absorción de radiación por parte de átomos no absorbentes en la fuente, y depende de la longitud de la nube emisora a través de la cual debe pasar la radiación.

Puede reducirse acortando la longitud de trayecto y reduciendo la concentración de vapor que debe atravesar la luz emitida.

La lámpara de descarga se construye de tubo de sílice de 1 cm de diámetro y 7 cm de longitud. El tubo sellado contiene argón a baja presión y unos cuantos miligramos del metal, además de una pequeña cantidad de yodo (o sal de yoduro que es más volátil). La excitación se logra insertando la lámpara en la cavidad de un generador de microondas (2450 MHz, 200 W). La aceleración de los iones y los electrones, causada por el campo electromagnético alterno produce una descarga en el gas. No se requieren electrodos para transportar la energía del tubo al gas, y de ahí el nombre de este tipo de lámpara. La temperatura del tubo es muy importante. La emisión de la lámpara suele incrementarse unas 1000 veces para un cambio de temperatura de 130° C; la temperatura óptima varía con los diferentes elementos.

E. Monocromador y Detector.

Una lámpara de cátodo hueco emite más de una línea espectral para cada elemento, pero la línea espectral requerida puede ser aislada por medio de un monocromador. El monocromador y el detector son exactamente iguales a los utilizados en los espectrofotómetros de ultravioleta y visible.

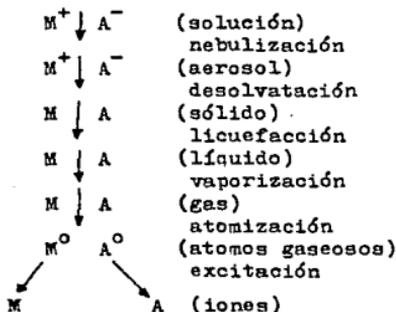
F. Quemador-Nebulizador.

El propósito del atomizador o nebulizador es introducir la muestra a la flama a una velocidad constante y convertirla en una fina niebla de tamaño de gota uniforme. El nebulizador y el quemador forman una unidad integral. La nebulización depende de parámetros tales como la viscosidad η , la densidad ρ , la tensión superficial f de -

la solución, de los flujos del gas nebulizador Q_{gas} , y de la solución aspirada Q_{liq} , así como de la velocidad del gas nebulizador. La relación superficie volumen de las gotas, a la que se llama diámetro medio de Sauter de las gotas, d_o , está dada, en micrómetros por la expresión empírica:

$$d_o = \frac{585}{v} \left(\frac{d}{\rho} \right)^{0.5} + 597 \left(\frac{\eta}{d \rho^{0.5}} \right)^{0.45} 1000 (Q_{liq}/Q_{gas})^{1.5}$$

El proceso para obtener la nube atómica se representa en el esquema siguiente:



Quemador de premezclado o de flujo laminar. En un quemador de premezclado, la muestra se mezcla con el combustible y el oxidante en una cámara de mezclado antes de ser quemada. El tamaño promedio de las gotas que entran al quemador es de 10 μm . El sistema de premezclado permite el uso de un quemador largo y angosto, el cual da lugar a una trayectoria más larga aumentando la señal y disminuyendo el ruido (Fig.10).

El inconveniente de un quemador de premezclado es el peligro de explosión en la cámara. Esto puede evitarse usando un quemador de ranuras angostas (0.3 mm para aire-acetileno-óxido nítrico y de 0.5 mm para aire-acetileno), pero tienen el inconveniente de depositar

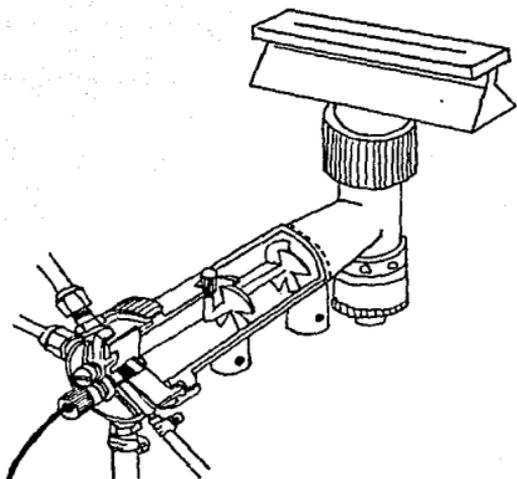


Fig. 10. Quemador acanalado con cámara de expansión.

sales que con el tiempo bloquean la rendija de salida. Por lo tanto los gases deben prenderse en la secuencia correcta con una relación adecuada de combustible-comburente. La cabeza del quemador está - construída de acero inoxidable o de titanio para prevenir la corrosión.

G. Tipos de Flama. La proporción de combustible-comburente depende de la temperatura requerida para atomizar la muestra.

Los oxidantes empleados son oxígeno, aire y óxido nitroso. Este último se descompone entre 500 y 900° C para dar una mezcla de dos - partes de nitrógeno y una de oxígeno. En la tabla 6 se encuentran las temperaturas máximas que se pueden obtener para un número de - combinaciones. Para los quemadores de premezclado se usa la flama de aire-acetileno, así como la de óxido nitroso-acetileno, que producen una temperatura ligeramente inferior a la de oxígeno-acetileno, pero sin peligro de explosión. La flama de óxido nitroso-acetileno es indispensable para el análisis de elementos lánthanidos, - aluminio, titanio, sílice, que forman óxidos refractarios en la - flama aire-acetileno, pero debe evitarse en el caso de metales - fácilmente ionizables como calcio, estroncio, bario, etc. Para estos se recomienda la flama aire-acetileno.

También debe evitarse que la emisión de la señal de fondo interfiera con el análisis. De las flamas más comúnmente usadas, la del - óxido nitroso-acetileno exhibe la señal de fondo más intensa. El - efecto de la emisión de esta flama puede eliminarse utilizando el obturador rotatorio.

En una flama normal premezclada existen dos zonas: una primaria de reacción y una secundaria de difusión. En la zona primaria de la - flama aire-acetileno los productos principales de reacción son monóxido de carbono, hidrógeno y agua, mediante una serie de reacciones que involucran radicales hidrógeno, oxígeno e hidróxido.

En la zona secundaria, que rodea a la primaria, el monóxido de car

TABLA 6 . Características de algunas flamas premezcladas comunes.

Combustible	Oxidante	Temperatura, ^a °C	Velocidad de quemado, ^b cm/s
Acetileno	Aire	2400	160-266 (160)
Acetileno	Oxido nitroso	2800	260
Acetileno	Oxígeno	3140	800-2480 (1100)
Hidrógeno	Aire	2045	324-440
Hidrógeno	Oxido nitroso	2690	390
Hidrógeno	Oxígeno	2660	900-3680 (2000)
Propano	Aire	1925	43

^a Mezcla estequiometrica.

^b Los valores entre paréntesis son quizás los más aplicables a quemadores de laboratorio.

bono y el hidrógeno se quemán en una atmósfera de oxígeno y, por lo tanto, producen una señal de fondo intensa. En la parte más baja de las flamas fuertemente reductoras, que son alimentadas con un exceso de combustible, se producen radicales C_2 y CH .

En la flama producida con pequeñas cantidades de óxido nitroso-acetileno, la zona de reacción primaria, ligeramente coloreada de azul esta separada de la secundaria por una área interzonal roja. Es probable que los óxidos refractarios se descompongan debido al poder reductor de los radicales CN y NH , que se producen en el área roja. En la llama amarilla rica en combustible de óxido nitroso-acetileno también existen dichos óxidos.

Una vez que se han presentado los fundamentos de la espectroscopia de absorción atómica, en el siguiente capítulo se expondrán algunos métodos de determinación directa de metales traza en agua marina - por absorción atómica, así como las interferencias que se presentan en esta técnica instrumental.

CAPITULO III.

A. METODOS DIRECTOS E INTERFERENCIAS.

La espectroscopia de absorción atómica es un método de detección y determinación de aproximadamente 70 elementos. No se aplica para los gases nobles y varios de los gases comunes, cuyas líneas de resonancia se encuentran en la región del ultravioleta.

En absorción atómica existen tres métodos para la determinación de metales en agua de mar. El método de espectrofotometría de absorción atómica con flama, espectroscopia de absorción atómica sin flama o atomización electrotérmica, absorción atómica por generación de hidruros o vaporización química.

Método de absorción atómica con flama.

La espectroscopia de absorción atómica ha sido extremadamente empleada en el análisis de trazas de elementos de transición en agua de mar. Con la técnica normal (flama), cuando la muestra es nebulizada dentro de una flama para producir el vapor atómico, las sensibilidades logradas son tales que el análisis directo sin una preconcentración es imposible, particularmente cuando los efectos de dispersión de luz son fuertes en la flama y la obstrucción de los nebulizadores por el alto contenido de sal de agua de mar es considerado. Fabricand et. al. (1962) reportaron el análisis directo de agua de mar para Cu, Fe, Mn, Ni, y Zn por esta técnica pero sus resultados no parecen ser reproducibles.

Método de absorción atómica por vaporización química.

El método de absorción atómica por vaporización química, tiene un sistema que trata químicamente la muestra para generar un producto volátil que se somete al análisis por absorción atómica. Esta técnica se aplica a una serie de elementos (As, Hg, los cuales no son fáciles de determinar por la técnica normal, Ge, Bi, Sb, Se, Sn, y Fe) que forman hidruros volátiles.

El sistema consiste en una unidad de generación de vapor en la que se genera un vapor de mercurio o el hidruro metálico, y una celda de absorción de cuarzo conectado a un quemador convencional de absorción atómica, para medir esta característica. Los hidruros gaseosos se pueden generar con borohidruro de sodio que se añade en forma de gránulos o en solución, como agente reductor que se hace reaccionar con una solución ácida. Un flujo de gas inerte, nitrógeno o argón, transporta al hidruro metálico desde la unidad de generación hasta la celda de absorción, donde el hidruro se descompone usando una flama normal de acetileno-aire. La formación química de vapor de mercurio requiere el uso de una flama para su análisis.

Recientemente Dong Soo Lee (1982) llevó a cabo la determinación de níquel en agua de mar por generación del carbonilo. El níquel reacciona con monóxido de carbono para formar un carbonilo estable en forma gaseosa a presión y temperatura ambiente. La generación del carbonilo de níquel es rápida y cuantitativa, por lo que esta reacción suministra un método sensitivo y virtualmente libre de interferencias para el análisis de níquel similar a la generación de hidruros para elementos metaloides y técnica de vapor en frío para mercurio. En este método el níquel disuelto se tampona a un pH de 6 con una solución 1M de buffer Tris (tris-(hidróximetil)aminometano) y se reduce con borohidruro de sodio a su estado elemental, en el cual se combina con monóxido de carbono para formar el carbonilo de níquel. Este compuesto se libera de la solución mediante el bujear de una mezcla de gases (He-CO), y pasa a través de una trampa de nitrógeno líquido, para posteriormente atomizarse en un quemador de tubo de cuarzo de un espectrofotómetro de absorción atómica. La sensibilidad del método es de 0.05 ng de níquel, la precisión para 3 ng de Ni es de 4.5% para mediciones de altura de pico y 3.8% para integración de altura de pico.

Espectroscopia de absorción atómica electrotérmica.

Los hornos de grafito y analizadores de varillas de carbón son los dos tipos de celdas atómicas sin flama que tienen gran importancia como sistemas auxiliares en absorción atómica. El sistema nebulizador convencional desperdicia muestra y el tiempo de residencia de los átomos metálicos en el trayecto lumínico de una flama convencional es muy corto. Las características más atractivas de las celdas sin flama son su alta sensibilidad (10^{-8} a 10^{-12} g absolutos), la capacidad para manejar un volumen de muestra pequeño (5-100 ul), - la atomización de muestras sólidas sin (algunas veces) pretratamiento y el bajo nivel de ruido. Los efectos de la matriz suelen ser - más severos que en los sistemas de flama y la precisión típica de 5-10%, es desfavorablemente inferior a la de los métodos de flama. El aparato auxiliar para la atomización electrotérmica consiste de tres partes: el cabezal, la unidad de potencia y los controles para el suministro de gas inerte. El cabezal se inserta en el espectrofotómetro en lugar del conjunto quemador nebulizador.

La unidad de potencia suministra al cabezal una corriente de operación a un voltaje apropiado y además controla en forma automática el programa total de calentamiento. La unidad de control de gas mide y controla el flujo de gas inerte a través del cabezal y, en el caso de hidrógeno gaseoso, en unidades que usan una flama de difusión de hidrógeno durante el ciclo de reducción de cenizas.

El atomizador de grafito que se muestra en la figura 11 consiste en un cilindro hueco de grafito de 28 mm de longitud y 8 mm de diámetro que se coloca horizontalmente para que el trayecto lumínico sea longitudinal. El interior del cilindro está cubierto de grafito vitrificado. Los electrodos de los extremos del cilindro están conectados a una fuente de alta corriente de bajo voltaje, capaz de suministrar hasta 3.6 Kw a las varetes del cilindro. Las muestras líquidas se insertan a través del orificio de la parte superior central con

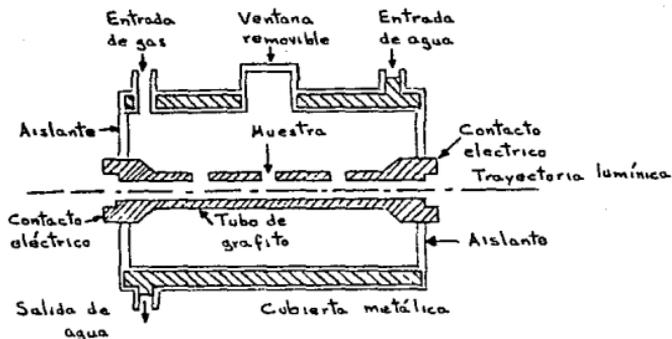


Fig. 11. Sección transversal de un atomizador de calentamiento de grafito.

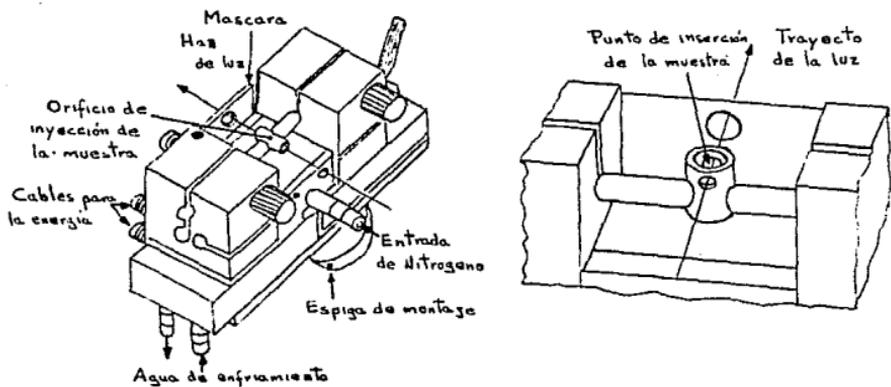


Fig. 12. Atomizador de varilla de carbón: a) versión de varilla horizontal y b) versión de copa vertical.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

una microjeringa. Las muestras sólidas se pueden introducir a través de uno de los extremos, con una pequeña espátula de muestreo, o bien, cuando se secan muestras líquidas, con una microcápsula de tungsteno. Una coraza metálica alrededor del horno cuenta con un sistema de circulación de agua para restaurar rápidamente la temperatura ambiente después de cada atomización. El flujo de gas inerte (argón o nitrógeno), entra al cilindro de grafito por los extremos y sale por la ventana de introducción de la muestra. Este flujo de gas asegura que los componentes de la matriz que se evaporan durante la etapa de reducción a cenizas, se expelan con rapidez y que no se formen depósitos en el interior del cilindro, pues la vaporización de estos depósitos durante la etapa de atomización produciría una alta señal de absorción causada por la radiación de fondo. Las ventanas removibles de cuarzo en los extremos del cilindro evitan la penetración del aire ambiental. Un flujo separado de gas inerte que circula alrededor del exterior del cilindro, pero dentro de la coraza metálica, impide la oxidación del grafito.

Una versión en miniatura, el atomizador de varilla de carbón, consiste en una unidad de tres tubos o una copa (Fig. 12). El cabezal que contiene el horno en miniatura está apoyado en dos electrodos de grafito en bloques terminales enfriados con agua. El horno en sí mismo tiene 9 mm de longitud y 3 mm de diámetro. La capacidad de muestra es hasta de 10 μ l para tubos lisos estándar y hasta de 25 μ l para tubos con ranuras (o roscas).

La unidad central puede reemplazarse por una copa verticalmente que se coloca entre los electrodos; esta versión es útil para muestras sólidas o muestras que requieren tratamiento químico preliminar, el cual puede hacerse directamente en la copa. Todas las unidades cuentan con un recubrimiento de grafito pirolítico. En el uso normal el atomizador de varilla de carbón está protegido contra la oxidación por una funda de gas inerte que penetra por un orificio de aspira-

ción situado debajo de la varilla. Cuando se añade hidrógeno gaseoso para generar una atmósfera reductora, el gas produce una ignición espontánea cuando el tubo o la copa llegan a su incandescencia. Después de la inserción o inyección de la muestra en el atomizador electrotérmico, se inicia la secuencia de calentamiento (etapas - programables independientes con rampas de incremento y temperatura constante en cada etapa) para llevar a la muestra a través de tres procesos: secado, reducción a cenizas o carbonización y atomización. En el ciclo de secado, el sistema se calienta durante 20-30 s a -- 110-125° C para evaporar cualquier disolvente o los componentes - muy volátiles de la matriz. Queda así un residuo seco de la muestra que aparece en forma de una mancha o costra en el interior del tubo o varilla de grafito. El ciclo de cenizas o carbonización se lleva a cabo a una temperatura intermedia predeterminada, suficiente para lograr diversos objetivos. Uno de ellos es la volatilización de los componentes de la matriz de alto punto de ebullición. Otro consiste en pirolizar algunos componentes de la matriz como las grasas y los aceites, que se desintegran y se carbonizan. Con frecuencia este ciclo transforma a la especie analítica a otro estado químico. El problema obvio en esta etapa es la pérdida de especie analítica si la temperatura de carbonización es muy alta o se mantiene por un período demasiado prolongado. Finalmente, en la tercera etapa, se aplica la potencia máxima óptima para llevar la unidad del horno a la temperatura de atomización deseada. El aumento repentino del suministro de energía durante el ciclo de atomización disocia al residuo analítico y volatiliza los átomos creando una nube atómica que origina la absorción. La señal transitoria se detecta en un registro de respuesta rápida o se codifica en una microprocesadora para leer la altura o el área de los picos. El tiempo total de atomización - puede ser de 2-3 s con el atomizador de varilla de carbón y de 4-8 s

con el atomizador de grafito.

Todas las etapas de los ciclos de secado, cenizas y atomización son importantes y es necesario seleccionar cuidadosamente los parámetros apropiados de tiempo y temperatura. En el ciclo de secado, la evaporación del disolvente debe ser uniforme y lenta, para evitar las pérdidas mecánicas por formación de espumas o salpicaduras. El curso del ciclo de secado debe monitorearse registrando la señal de absorción a medida que se va atenuando por el escape de los vapores de disolvente, sin corrección de radiación de fondo; debe presentarse una disminución uniforme de la señal hasta la línea base sin que aparezcan jorobas o espigas indicativas de una velocidad de calentamiento excesiva. El ciclo de reducción a cenizas se monitorea de la misma manera; por lo general, no se observan pérdidas de la especie analítica hasta llegar a una cierta temperatura finita, después de la cual la señal de absorción atómica comienza a crecer con gran rapidez. La mayor parte de los materiales orgánicos se polarizan a 350° C, dejando un residuo de carbón amorfo. Entonces, si se deja penetrar al horno una corriente de aire u oxígeno a esta temperatura el residuo carbonoso reacciona con rapidez formando dióxido de carbono.

Durante la etapa final de atomización es necesario contar con una corrección apropiada de la radiación de fondo por medio de una fuente de radiación continua para eliminar cualquier contribución de absorción molecular a los picos atómicos. Deben utilizarse espectrómetros de respuesta rápida y no las unidades convencionales y lentas de absorción atómicas.

Estas últimas están diseñadas para la medición de señales estables generadas en el medio químico de una flama. Cuando el nivel de temperatura para un elemento dado es demasiado bajo, la sensibilidad se reduce drásticamente. No obstante, una vez que se llega a cierta temperatura límite en la atomización, los incrementos de temperatura

ra no tienen efecto benéfico ni perjudicial sobre los resultados. Para determinar dos elementos al mismo tiempo con un espectrómetro de dos canales, sólo es necesario fijar las temperaturas de atomizado al valor apropiado por el más refractario de los dos.

La determinación directa de trazas de metales de transición por absorción atómica con horno de grafito fué llevada a cabo por Segar y González (1972) quienes hacen una investigación preliminar inyectando muestras de agua de mar en este aditamento.

Sus inyecciones preliminares de 20 µl de agua de mar indican que a un voltaje de atomización mayor de 3.5 V (110° C) se produce un humo visible dentro del tubo de grafito, el cual atenúa los rayos de luz de la lámpara de deuterio y de la lámpara de cátodo hueco casi totalmente, lo que conduce a un exceso en el rango de compensación del corrector de fondo. Este humo se produce por las sales del agua de mar, específicamente por el cloruro de sodio y el sulfato de sodio, lo que imposibilita la atomización directa de las muestras.

Para eliminar esta interferencia se ha propuesto el método de volatilización selectiva, el cual permite separar a los elementos en estudio de la totalidad de las sales en la etapa de reducción a cenizas, para su posterior atomización. De esta manera los elementos se clasifican en forma arbitraria en elementos volátiles y no volátiles. Los elementos volátiles son aquellos que tienen volatilidad similar o mayor que las sales alcalinas, mientras los no volátiles tienen menor volatilidad que éstas sales. Sin embargo la atomización directa no se logra debido a las interferencias de dispersión de luz producidas por las sales más abundantes. Las técnicas de volatilización no han tenido éxito en la separación de Zn, Cd, Pb, y Ag de las sales de los elementos más abundantes del agua de mar. La volatilización se logró en la determinación de Cu, Fe, Yn, Co, Ni y V, las sales son removidas a bajas temperaturas de las reque-

ridas para la subsecuente atomización del elemento en estudio. Sin embargo la pérdida por covoatilización de Cu, Mn, Co y Ni con las sales más abundantes reduce la sensibilidad lograda, tal que sólo el hierro se determina en agua marina por este método.

No obstante Segar y Cantillo (1975) determinaron trazas de Cu, Mn, Fe, y Cd en agua de mar por inyección directa. Aplicando el método anterior y controlando variables tales como la velocidad de flujo del gas de purga, a través del atomizador, el tiempo y temperatura de calcinado, la temperatura de atomización, la salinidad de la muestra, el volumen de inyección y el cambio de las propiedades del grafito. Las condiciones analíticas dadas por estos investigadores para el análisis de Fe, Mn, Cd, y Cu en agua de mar se presentan en la Tabla 6a .

La búsqueda para eliminar o disminuir estas interferencias ha dado algunos frutos en los cuales la adición de un reactivo orgánico soluble logra aumentar las señales de absorción atómica del elemento que se ven disminuidas por las sales marinas en los análisis de horno de grafito por inyección directa. Al respecto Reagan y Warren (1976) han encontrado que el ácido ascórbico reduce grandemente las interferencias de las sales de magnesio y calcio sobre el análisis directo de plomo, y Hydes (1980) ha demostrado que la adición de ácido ascórbico al 1% (w/v) al agua marina reduce las interferencias en las mediciones de Cu y elimina las que ocurren en las determinaciones de Co y Mn. También la estabilidad del elemento sobre la superficie del tubo atomizador con respecto al incremento de temperatura, se restaura a aquella en la que la matriz es ácido clorhídrico 0.1 N. En las soluciones de cloruro de sodio (35 g/l), las interferencias medidas para Mn y Cu son interpretadas como resultado de la atomización de monocloruros no absorbentes en la fase vapor.

También se ha usado el ácido ascórbico al 10% (Tominaga y Umezaki,

TABLA 6a. Condiciones óptimas para el análisis de agua de mar por inyección directa.

Elemento	Temp. de Calcinación (°C)	Tiempo de Calcinación (seg)	Temp. de Atomización (°C)	Tiempo de Atomización (seg)	Flujo de Gas ^a
Cd	400	10	1500	7	40
Cu	600	25	2500	7	80
Fe	1250	25	2500	7	60
Mn	1100	25	2400	7	80

Elemento	Volumen usual de muestra (µl)	Límite de detección aproximado (µg/kg)
Cd	10	0.01
Cu	50	0.5
Fe	20	0.4
Mn	20	0.3

^aLectura del control de flujo del HGA-2100

1985) en la reducción de interferencias y determinación de Pb, Mn, V y Mo pero no se han evitado los efectos de matriz para Co y Cu - a esta concentración del ácido en el agua marina.

La absorción atómica a pesar de ser un método instrumental de análisis fácil y rápido en la determinación de metales traza, también presenta interferencias, estas pueden deberse a efectos químicos o físicos en la fase de vapor.

Una corta descripción de estas interferencias y su posible corrección se resumen a continuación.

Interferencias Químicas.

Las interferencias químicas son las interferencias más comunes y - se presentan si la muestra a analizar contiene un compuesto térmicamente estable con el elemento a determinar tal que éste no se disocia a la temperatura de la flama operante. Una interferencia puede prevenirse, aumentando o suprimiendo la formación de átomos en estado basal en la flama.

Una interferencia común de supresión (o disminución) debida a la formación de un compuesto estable (formación de un enlace metal-o-xígeno) se observa en la determinación de metales alcalinotérreos donde la absorbancia es suprimida por la presencia de aluminio, - fósforo y silicio, por ejemplo, el calcio reacciona con fosfato para formar fosfato de calcio durante la evaporación de gotas de líquido en la flama. Este compuesto es convertido a pirofosfato de - calcio con calentamiento y es muy estable a la temperatura de la - flama de acetileno-aire. Esta reacción reduce la población de átomos de calcio libres comparados con aquellos obtenidos por soluciones de calcio en ausencia de fosfato.

Este tipo de interferencias puede controlarse por alguno de los siguientes métodos.

Complejación. En este método, un compuesto es adicionado para liberar al elemento de interés, formando un complejo preferencial. Un

quelato tal como el ácido etilendiaminotetraacético (ELTA) puede agregarse para complejar al catión, previniendo su asociación con el anión que conduce a la formación de un óxido refractario. Similarmen- te la adición de ácido fluorhídrico aumenta la absorción del titanio, zirconio, aluminio.

Método del Agente Liberante. En esta técnica, un reactivo se agrega para formar un compuesto preferencial con el anión interferente y de esta manera se libera al catión, un ejemplo, es la adición de cloruro de lantano a las soluciones de calcio que contienen iones fosfato. El calcio es liberado debido a la formación preferencial del fosfato de lantano y de esta manera enmascarado, la absorción del calcio es independiente de la cantidad de fosfato presente en la muestra. Los buenos agentes liberantes son los metales con los cuales ellos mismos forman oxisales estables. El estroncio y el lantano son los agentes liberadores más comúnmente usados.

Usando Altas Temperaturas. En este método una temperatura alta ayuda a la destrucción del compuesto, por ejemplo el uso de la flama óxido nítrico-acetileno.

Interferencias de Equilibrio de Disociación.

Cuando se nebulizan soluciones muestra con bajo contenido de sólidos disueltos, hay poca tendencia por el elemento en estudio a formar compuestos gaseosos estables con las otras especies (haluros, etc.) presentes en la muestra. La molécula gaseosa estable es usualmente un óxido o hidróxido formado con las especies oxígeno o hidróxido de los gases de la flama. Cuando la presión parcial del oxígeno atómico es menor que la del elemento a analizar, un empobrecimiento de especies en la flama puede ocurrir, este empobrecimiento conduce a elevar grandemente el grado de disociación de los compuestos formados por el elemento a analizar y resulta un aumento en la señal analítica causando interferencia. Un ejemplo de esto, es el aumento de la absorción de vanadio por la adición de aluminio o ti

tanio.

La interferencia en fase vapor de haluros y ácidos no se encuentra usualmente en elementos fácilmente atomizables, salvo los metales alcalinos. No hay mucha información disponible concerniente al límite para el cual estas interacciones en la fase de vapor están involucradas en la interferencia aniónica.

Interferencia por Ionización.

La interferencia por ionización ocurre cuando la temperatura de la flama o del horno tiene más energía térmica para causar el removimiento de uno o más electrones (ionización) del átomo del elemento en estudio. Los elementos que poseen bajos potenciales tal como los metales alcalinos y alcalinotérreos consiguen ionizarse. La absorbancia de bajas concentraciones de metales alcalinos puede incrementarse, por la adición de un segundo metal alcalino. Esta interferencia fue llamada una interferencia aumentada, pero de hecho es un ejemplo del decremento en el grado de ionización en presencia de otro metal más fácilmente ionizable. El aumento se debe a la presencia de un exceso de electrones libres los cuales suprimen la ionización, preservando de esta forma al átomo en estado basal del elemento de interés.

Esta interferencia puede controlarse por la adición de un exceso de un elemento fácilmente ionizable a las muestras y estándares. Los metales alcalinos (K, Na, Rb, Cs) con bajos potenciales de ionización son normalmente usados, pero el cloruro de potasio es preferentemente seleccionado debido a su alta pureza y a su escasa emisión visible en la flama. El potencial de ionización del lantano es muy cercano al del litio, por lo que el lantano en adición será un agente liberador, actúa como buffer en la ionización para metales como aluminio, calcio, magnesio, silicio, etc.

Interferencias Físicas.

Alguna influencia de materiales concomitantes presentes en la mues

tra sobre uno o más procesos físicos involucrados durante la nebulización o atomización y sobre una de las propiedades físicas de la solución de la muestra causan las interferencias físicas. Algunas de las interferencias y su control se describen a continuación. Atomización-Nebulización. Los procesos físicos que ocurren durante la nebulización tienen una gran influencia sobre la sensibilidad y selectividad de los métodos de análisis de flama. La eficiencia de nebulización depende de la naturaleza del gas nebulizante y del disolvente de la muestra, por lo que, las interferencias más frecuentes son causadas por la variación en viscosidad, tensión superficial, densidad, y temperatura de la solución.

Esta interferencia puede controlarse preparando soluciones estándar para construir una curva de calibración similar a las condiciones físicas del disolvente de la muestra. Las muestras pueden diluirse para minimizar la variación o se puede aplicar el método de adición estándar.

Las características de ejecución del nebulizador y la eficiencia de operaciones de la cámara de rocío son esenciales para una buena sensibilidad analítica.

Vaporización del Disolvente y del Soluta.

La vaporización del disolvente y del soluto es una clase de interferencia de nebulización. Esta interferencia es únicamente observada con sistemas integrales de nebulizador-quemador, donde la incompleta desolvatación ocurre debido a la introducción de grandes gotas y al poco tiempo de residencia en la flama. Esto causa interferencia debido a la radiación de dispersión y a la pérdida de concentración atómica. Ninguna de tales interferencias se observan con nebulizadores indirectos.

Interferencia de Matriz.

Las interferencias de matriz pueden causar ya sea una supresión o aumento de la señal de ruido.

Esto puede ocurrir debido a la presencia de un disolvente orgánico en una solución acuosa o a muestras que difieren considerablemente de los estándares (viscosidad, tensión superficial, características del quemador, etc.) o debido al alto contenido de sal. Igualando la matriz se controla esta interferencia.

Efecto del Contenido de Grandes Sólidos Disueltos.

La presencia de altas concentraciones de sólidos disueltos en una muestra pueden reducir la señal analítica. La velocidad de aspiración y la eficiencia de nebulización pueden ser bajas debido al incremento en la viscosidad de las soluciones. La incrustación del nebulizador y de la cabeza del quemador pueden conducir a altas señales en los niveles de ruido. La oclusión de las partículas grandes de tales soluciones sobre la desolvatación puede retardar también el proceso de vaporización en la flama.

Interferencias Espectrales.

La absorción atómica es una técnica muy específica y debido a la simplicidad de su espectro de absorción, el uso de una fuente de luz modulada y a los sistemas de detección de corriente alterna son muy pocas las interferencias espectrales observadas.

Una interferencia espectral puede ocurrir cuando una longitud de onda absorbente de un elemento presente en la muestra pero que no será determinado cae dentro del ancho de banda de la línea de absorción del elemento de interés, es decir que el elemento presente en la muestra absorbe luz a la misma longitud de onda o absorbe a una longitud de onda vecina, por ejemplo, el sodio (con una línea a 2853 \AA) absorbe a la longitud de onda de resonancia del magnesio (2852 \AA). Los resultados por tanto serán altamente erróneos debido a la contribución del elemento interferente a la señal del elemento en estudio. Este problema puede controlarse por el uso de una menor rejilla o usando una longitud de onda alterna (una longitud de onda

secundaria).

Absorción de Fondo.

Los problemas de absorción de fondo son más severos con atomizadores electro-térmicos. Esta es la clase de interferencia para el cual el método de adiciones estándar no compensa. Existen dos causas para la absorción de fondo.

1) La dispersión de luz por partículas en la flama y 2) la absorción molecular de luz de la lámpara por moléculas en la flama.

La absorción de fondo es menos específica y se extiende sobre una amplia banda de longitudes de onda. Los métodos que se usan para controlar esta interferencia son los siguientes:

Uso de una flama de alta temperatura.

La absorción molecular puede controlarse usando una flama de alta temperatura la cual destruye las especies moleculares absorbentes. Método de línea no absorbente.

En un instrumento de un sólo haz todas las muestras y estándares son corridas a la longitud de onda absorbente y se repite la corrida a una línea no absorbente. Las sustracciones son hechas manualmente.

En un instrumento de doble haz, es posible colocar un canal sobre la línea absorbente y el otro sobre la línea no absorbente. La corrección es hecha por sustracción de la señal de fondo ya sea manualmente o automáticamente por el instrumento.

Método continuo.

Para compensar la absorción de fondo se usa corrector de fondo, el cual utiliza una fuente continua (usualmente una lámpara de arco de deuterio en la región UV y una lámpara de yoduro de tungsteno para las longitudes de onda visibles). Una fuente continua emite luz sobre un amplio espectro de longitudes de onda. La señal obtenida de la fuente continua y primaria son monitoreadas separadamente.

El elemento que será determinado absorbe luz de la fuente primaria,

mientras la absorción de fondo afecta a ambos haces luminosos de igual forma. Su diferencia suministrará los valores corregidos de fondo.

Las interferencias causadas por las sales más abundantes del agua marina en la determinación directa de los elementos traza mediante la espectrofotometría de absorción atómica son tan drásticas, que la determinación es imposible tanto en flama como en horno de grafito. Lo que ha conducido al empleo de diversas técnicas de separación y concentración de metales traza para su posterior determinación mediante esta técnica instrumental. Por lo que las técnicas de separación y concentración de metales traza del agua de mar se expondrán en el siguiente capítulo.

CAPITULO IV

A. METODOS DE CONCENTRACION DE METALES TRAZA EN AGUA DE MAR.

No obstante que el estudio de ciertos elementos traza (Cd, Cu, Zn, Co, Fe, Mn) en agua de mar se llevó a cabo por absorción atómica, - las señales de absorción de tales elementos se ven enmascaradas por las señales de las sales de los elementos alcalinos y alcalinotérreos, creando gran dificultad en la cuantificación de los metales traza. Para eliminar y reducir estas interferencias de matriz se establecieron métodos de separación y preconcentración de estos metales, - de tal manera que una vez concentrados por cualquiera de los métodos que se dan a continuación se pueden cuantificar por absorción atómica con flama y en caso de que las concentraciones sean demasiado bajas se utilizan atomizadores electrotérmicos.

Los métodos de separación y preconcentración son los siguientes:

- Evaporación
- Quelación-Extracción
- Coprecipitación
- Intercambio Iónico

1. Evaporación.

En este método de concentración la muestra de agua de mar filtrada y acidificada se evapora a un volumen de 10 ml con posterior transferencia a un matraz aforado de 50 ml, donde se agrega 1 ml de HCl concentrado y se afora. Este método es simple, lento y con poco --tratamiento químico sobre la muestra, sin embargo se usa muy poco debido a que el contenido de sólidos totales disueltos se incrementa después de la evaporación lo que imposibilita la determinación de los metales traza, también se observa que la solubilidad de los componentes se excede, ocurriendo pérdidas por precipitación. Además se requiere mucho tiempo para reducir el volumen de la muestra. Por las desventajas mencionadas anteriormente no se recomienda la evaporación como método de concentración de elementos traza en agua

de mar.

2. Quelación-Extracción.

La quelación de los metales traza con ligandos orgánicos y su posterior extracción dentro de varios disolventes se usa como una técnica analítica para la separación y concentración de los metales - traza de diversas matrices para su identificación y cuantificación a una longitud de onda específica después de la separación del interferente.

Las extracciones se basan en la sencilla ley de distribución que - establece que a una temperatura determinada un soluto se distribuye entre dos disolventes esencialmente inmiscibles, de tal forma - que la relación de las concentraciones del soluto en las dos fases es constante. Se supone que el soluto no está cargado y posee la - misma estructura molecular en cada fase. El coeficiente de distribución D_x , definido por

$$D_x = (X)_{org}/(X) \quad (1)$$

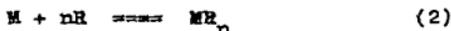
es entonces independiente de la concentración total del soluto.

El subíndice "org" indica la fase orgánica, mientras que las concentraciones en la fase acuosa se representarían sin ningún subíndice. La expresión (1) no es termodinámicamente rigurosa, ya que en ella se utilizan concentraciones (normalmente en moles por litro) en - lugar de actividades. Sin embargo en soluciones no demasiado concentradas, las actividades de las moléculas no cargadas son aproximadamente iguales a sus concentraciones molares.

En la extracción de los metales, estos pueden encontrarse en solución en varias formas.

Los tres tipos más frecuentes de compuestos metálicos que pueden - distinguirse son los siguientes: a) complejos de coordinación sencillos; b) complejos de quelación, c) complejos de asociación iónica. El análisis matemático de las concentraciones de equilibrio es muy semejante en los tres casos.

El caso más simple es aquel en que un ion metálico M reacciona con algún ligando R, de acuerdo con la ecuación:



y MR_n queda distribuido entre dos fases.

Este tipo de reacción, muy frecuente, es simple, si el reactivo es un ácido monobásico HR que origina iones R^- en solución básica.

La extraibilidad viene entonces determinada por la ecuación de equilibrio

$$E_{MR_n} = (MR_n)_{org} / (M)(R)^n \quad (3)$$

Todas las constantes designadas por E son constantes de extracción.

Si la ecuación (3) se combina con la expresión para la distribución del compuesto no cargado MR_n

$$D_{MR_n} = (MR_n)_{org} / (MR_n) \quad (4)$$

se obtiene la relación entre la constante de extracción y el producto de estabilidad

$$E_{MR_n} = D_{MR_n} \beta_n \quad (5)$$

si MR es solo ligeramente soluble en la fase acuosa la constante de extracción E_{MR_n} puede expresarse en función del producto de solubilidad $S_{MR_n} = (M)(R)^n$. En un sistema saturado con MR_n la ecuación (3) puede expresarse, por tanto, de la siguiente forma:

$$E_{MR_n} = (MR_n)_{org, sat} / S_{MR_n} \quad (6)$$

Al llevar a cabo un análisis por extracción, se está especialmente interesado en la distribución de la cantidad total de metal, cualquiera que sea la forma en que se encuentre, entre las dos formas. En este sentido, se define el coeficiente de distribución como:

$$D^{total} = \frac{\text{Concentración total de metal en fase orgánica}}{\text{Concentración total de metal en fase acuosa}} \quad (8)$$

En la práctica sin embargo, las simplificaciones anteriores distan

con frecuencia de ser correctas, ya que el equilibrio esta afectado por muchas reacciones laterales tales como reacciones de hidrólisis del ion metálico, reacciones protolíticas del reactivo, formación de complejos conteniendo a M y a R en proporciones variables en la fase acuosa, reacciones complejantes de sustancias tamponantes y enmascaradoras, distribución del reactivo entre las dos fases y -- reacciones de asociación del reactivo y el complejo en la fase orgánica.

Una forma conveniente de tener en cuenta las interferencias mencionadas es transformar las constantes de extracción en constantes condicionales aplicando correcciones mediante coeficientes α . Las reacciones laterales mencionadas nunca interfieren simultáneamente y los coeficientes más importantes pueden obtenerse a menudo de curvas o tablas.

Cuando la ecuación (3) se modifica para definir la constante condicional de extracción se obtiene

$$E'_{MR_n} = (MR'_n)_{org} / (M')(R')^n = (\alpha_{MR_n} / \alpha_M \alpha_R^n) E_{MR_n} \quad (9)$$

donde $(MR'_n)_{org}$ es la concentración total del complejo metálico, cualquiera que sea la forma en que se encuentre, en la fase orgánica; (M') es la concentración total del metal, cualquiera que sea la forma en que se encuentre, en la fase acuosa, y (R') es la concentración total del reactivo libre, cualquiera que sea la forma en que se encuentre, en ambas fases pero considerandolo como si se encontrara totalmente en la fase acuosa.

El coeficiente de distribución total D^{total} , que es el dato que interesa puede deducirse fácilmente a partir de la constante condicional de extracción. De acuerdo con lo anterior dicho coeficiente se denominará coeficiente condicional de distribución y se designará por D' . Para una reacción del tipo considerado arriba la constante de distribución condicional es igual a

$$D'_{MR_n} = D'_{MR_n}{}^{\text{total}} = (R')^n E'_{MR_n}$$

Para obtener una buena extracción se necesita formar un complejo - con baja solubilidad en la fase acuosa y alta en la fase orgánica. Como se mencionó anteriormente la determinación de los metales traza se puede hacer en absorción atómica con flama después del paso de concentración, por lo que la fase orgánica debe tener una buena combustión, de ahí que se prefieran disolventes alifáticos de peso medio, alcoholes, cetonas. Entre los disolventes de este tipo se encuentran la metilisobutilcetona MIBK, acetato de etilo, acetato de n-butilo, propionato de etilo y otros.

El método de extracción para el sistema de ditiocarbamatos con cetonas se presenta a continuación y se aplica a otros sistemas.

Se pipetea 100 ml de muestra y se vierten en un vaso de precipitados, se ajusta el pH de acuerdo al metal que se quiere extraer. Se transfiere la solución a un embudo de separación y se agregan 5 ml de ditiocarbamato de pirrolidinamonio (APDC) al 1%, se agita por 2 minutos y se agregan 10 ml de metilisobutilcetona (MIBK) agitándose nuevamente por 2 minutos. Se espera a la separación de fases y se dreña la fase orgánica en un frasco de plástico para la posterior cuantificación del metal por absorción atómica.

En los años 60's se demostró (Sprague y Slavin) que por este método se podían separar un número de elementos de una solución de cloruro de potasio al 25%, se sugirió entonces el uso de este sistema en la extracción y determinación de metales traza en agua de mar.

Brooks et. al. (1967) desarrollaron esta técnica para la determinación de cobalto, cobre, hierro, plomo, níquel y zinc, en aguas salinas, los resultados se muestran en la Tabla 7 .

La extracción de los complejos de ditiocarbamatos con disolventes orgánicos procede de acuerdo a la ecuación siguiente:

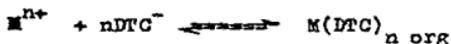


TABLA 7.

Tipo de Agua	Profundidad (m)	Localización Costa Sur de California a:	Co	Cu	Fe	Ni	Pb
Oceánica	Superficie	1 milla al suroeste de San Pedro	1.1	3.0	11.7	2.5	5.2
Oceánica	Superficie	10	1.2	2.8	10.8	1.5	3.8
Oceánica	Superficie	22	0.3	1.3	1.3	1.6	2.6
Oceánica	Superficie	38	0.1	1.7	0.6	1.0	0.2
Oceánica	300	38	0.2	6.6	3.2	1.7	1.8
Oceánica	600	38	0.2	4.0	1.8	0.9	4.2
Oceánica	750	38	0.1	4.8	2.5	0.9	4.0
Oceánica	900	38	0.1	1.9	0.9	0.4	2.3
Oceánica	1050	38	0.1	2.6	1.1	0.8	1.2
Lago	Superficie	Lago Albert Oregon	0.4	4.8	0.1	2.0	3.8
Lago	330	Mar Muerto Israel	8.4	1.2	86.4	57	28.2

donde el subíndice "org" denota las especies en la fase orgánica. La constante de extracción E_{MR_n} de esta reacción es igual al producto de la constante β_n del complejo en la fase acuosa y la constante de distribución $D_{M(DTC)_n}$

$$E = \beta_n D_{M(DTC)_n} = \frac{M(DTC)_n}{M \text{ DTC}^n} \frac{M(DTC)_{n \text{ org}}}{M(DTC)_n} = \frac{M(DTC)_{n \text{ org}}}{M \text{ DTC}^n}$$

Si se consideran las concentraciones totales conteniendo a las especies metálicas en ambas fases y por tanto la introducción de las constantes condicionales, el coeficiente de extracción E_M del metal expresado con la ayuda de los correspondientes coeficientes de reacción lateral, se da por la ecuación

$$\log E_M = \log E + \log \alpha_{MR_n} - \log \alpha_M + n(\log [R'] - \log \alpha_R)$$

donde α_{MR_n} representa al coeficiente de la reacción lateral del complejo $M(DTC)_n$ en la fase orgánica, α_M es, el coeficiente de la reacción lateral del ion metálico en la fase acuosa, $[R']$ la concentración total del ligando libre (i.e. DTC) y α_R su coeficiente de reacción lateral. Cuando el $\log E_M \geq 3$ la extracción es prácticamente completa, cuando el $\log E \leq -2$ el metal esta completamente enmascarado.

Los metales Cd, Co, Cu, y Pb se han extraído por el sistema APDC-MIBK a un pH=3 (D'Angiuro et. al., 1978) para su posterior determinación por absorción atómica con flama. Okumura et. al. (1976) han determinado trazas de Zn y Cu en aguas naturales por absorción atómica acoplada con el sistema de extracción arriba mencionado, el coeficiente de variación para la determinación de 5 $\mu\text{g/l}$ de Zn y 10 $\mu\text{g/l}$ de Cu fue de 8 y 6% y 3% respectivamente para el análisis de agua de mar artificial (clorinidad de 19) y en aguas naturales a una clorinidad de 0.01-10.89.

Otro método implementado de extracción reextracción para la determinación de los metales antes mencionados es el utilizado por Maeda y Tanaka (1977), en donde los metales una vez extraídos como ditionatos, se reextraen en HNO_3 diluido en presencia de bromo, el porcentaje de recuperación para ambos metales es del 99%, la precisión del método es de 1-2 p.p.b. y de 4% para Cu y Zn respectivamente. Se han determinado también microtrazas de metales mediante el método de extracción destilación acoplado a la absorción atómica con flama, en este caso los sistemas de extracción son dietilditionatos con MIBK a pH 5.6-5.8 y 8-Hidroxiquinolina con acetato de n-amilo. Se ha determinado As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, y Zn en agua de mar (El-Enany et. al., 1979) con un sistema de extracción que involucra una mezcla de disolventes y el agente extractante (aplicación del concepto de sinergismo), el sistema en cuestión es APDC-(Xileno-MIBK 1:3), obteniéndose un 97.3% de recuperación de los metales.

El cobre se determinó en absorción atómica con flama, extrayéndose en un intervalo de pH de 1-8 con el sistema APDC-MIBK (Zhang et. al. 1984), y el níquel se ha separado del agua de mar con 2-hidroxi-1-naftaldoxima (I) (Uesugi y Yamaguchi, 1984), el procedimiento de concentración consiste en ajustar la muestra en el intervalo de pH de 5.4-5.8 con un buffer de fosfatos y adición de 10 ml de (I) a una concentración 0.02 M en una solución de cloroformo, se agita por 10 minutos. La extracción se repite y las fases orgánicas se combinan y evaporan, para tratar el residuo con una mezcla de ácidos (HNO_3 - HClO_4 3:1) y posterior disolución del residuo en HCl 0.1N. La concentración de Ni encontrada en el Mar de Seto por este procedimiento fue de 0.8-3.5 $\mu\text{g}/\text{l}$.

Se han extraído también Pb y Zn (Osipov et. al., 1983) con un ácido carboxílico ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$) en CCl_4 del agua de mar y subsecuente determinación por absorción atómica con flama. La concentración y deter

minación de cadmio se ha llevado a cabo en Ontario indicando que su distribución esta en el intervalo de 0.1-1 p.p.b.

A pesar de que la determinación de los metales traza por extracción acoplada con la absorción atómica con flama es un método con el que se logran eliminar las interferencias debidas a las sales del agua marina, así como bajos límites de detección, el uso y estandarización de la quelación-extracción acoplada con la absorción atómica electrotrémica a tomado gran auge, debido a que los elementos traza se llegan a encontrar en concentraciones menores de 1 p.p.b. en algunos mares y aún en mar abierto. Así por ejemplo, se determinó (Maeda y Shinohara, 1978) cobre en la Bahía de Tokio por extracción de este elemento como ditizonato en CCl_4 , las concentraciones de Cu en esta Bahía fueron de 0.42-0.88 p.p.b.

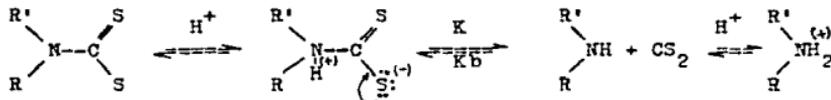
Se observó que Cd y Pb se pueden extraer en un amplio intervalo de pH (0-14) en el sistema APDC-MIBK con posterior determinación en horno de grafito (Mamontova y Pchelintseva, 1979), las concentraciones características encontradas de estos elementos son 8×10^{-5} $\mu\text{g}/\text{l}$ para Cd y 1.2×10^{-3} $\mu\text{g}/\text{l}$ de Pb. Por otro lado se ha propuesto la digestión ácida del agua de mar para la determinación de Cd en tubos de cuarzo con posterior extracción con APDC- CCl_4 y cuantificación por horno de grafito (Sperling, 1979). Sin embargo se ha observado interferencias de pequeñas cantidades de sales de mar (0-400 mg/l) en la cuantificación de elementos (Bengtsson, Danielsson y Magnusson, 1979), las que se minimizan por la adición de lantano. Entre otros sistemas de extracción se encuentran el de Pilipenko y Samchuk (1981) con n-cinnamoilfenilhidroxilamina (I) usado en la complejación de Zn, Cu, Pb, Cd, Ni y Co y extracción con 8-hidroxi quinolina (II) antes de la cuantificación. La óptima extracción se logra con una mezcla 1:1 del compuesto (I) 0.02M y del compuesto (II) 0.1M a pH 7-9. Los extractos se secan a 80-90°C y se calcinan a 200-500°C, posteriormente se lleva a cabo una ozonización y se

cuantifica por absorción electrotérmica.

Oradovskii (1981) ha determinado estos elementos excepto el Zn por acidificación a pH=4 y extracción con dietilditiocarbamato de sodio en tetracloruro de carbono y posterior determinación con horno de grafito, estando de acuerdo con los resultados de Filipenko.

No obstante que los métodos de extracción se han empleado ampliamente y están bien documentados, presentan algunas desventajas -- cuando se usan acoplados con atomizadores de grafito, por ejemplo la solución final es un disolvente orgánico con propiedades de mojado que hacen difícil su uso en el atomizador. El disolvente que se utiliza más frecuentemente es la metilisobutilcetona, la cual tiene una solubilidad considerable en agua y la separación de fases en la extracción es lenta. Para evitar estos problemas se extraen nuevamente los metales en soluciones ácidas, esto se logra por descomposición de los complejos metálicos o la complejación del agente extractante. La propiedad más importante del ion ditiocarbamato es su protonación en solución y subsecuente descomposición en disulfuro de carbono y la amina protonada. Varios autores reportan valores de pKa de varios ácidos ditiocarbámicos.

De las constantes cinéticas y de disociación se sigue que la descomposición procede a través del ion dipolar de acuerdo al esquema



y se favorece cuando el pH del medio es menor que el pKa para el ion $R'RNH_2^+$. El peso que limita la velocidad de esta reacción es la descomposición del ion dipolar. Contrario a estas observaciones se encontró (Soni y Trivedi, 1960) que el ion dietilditiocarbamato es una base diprótica, sin embargo los resultados encontrados difieren significativamente de los datos calculados previamente asumiendo que el ion es una base monoprótica.

Se ha visto que en solución ácida la descomposición es rápida para el dietilditiocarbamato de amonio. Por otra parte se ha visto que los disolventes orgánicos estabilizan los ditiocarbamatos y únicamente la cantidad presente de estos en la fase acuosa, dada por el factor de distribución, se descompone rápida y continuamente durante la extracción.

Bode y Neuman (1959) han demostrado que la estabilidad para el ácido ditiocarbámico (HDDC) así como el factor de distribución es 10 veces más alto para el cloroformo que para el tetracloruro de carbono en soluciones ácidas. Es decir tomará más tiempo una reextracción en cloroformo que en disolventes con bajos factores de distribución, tales como freón y tetracloruro de carbono.

El ácido clorhídrico se ha usado para la reextracción pero solo algunos metales se pueden reextraer (Magnusson y Westerlund, 1981) - Tabla 8. El cloroformo estabiliza los ditiocarbamatos y solo el cinc se reextrae cuantitativamente.

La reextracción con ácido nítrico ha probado ser más efectiva que la llevada a cabo con ácido clorhídrico, el mecanismo de descomposición del ditiocarbamato probablemente sea diferente debido al poder oxidante del ácido nítrico. Se necesitan dos pasos separados para obtener una rápida reextracción con ácido nítrico: a) tratamiento con ácido concentrado y b) adición de agua con agitación.

De esta forma se presentan métodos de extracción reextracción para determinar los metales traza en el agua de mar. Por ejemplo, Jan y Young (1978) trabajaron con el sistema de extracción APDC-MIBK y reextracción con ácido nítrico 4N para reextraer y cuantificar Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, y Zn con bajos límites de detección (menores de 0.2 p.p.b.), por este método se obtiene una recuperación entre 65-82% de los metales de muestras de agua de mar.

Otro sistema de este tipo es la extracción de Co, Cu, Cd, Ni, Fe, Pb, y Zn con APDC-DBTC-Freon a pH=5 seguido de una nueva extracción

TABLA 8 . Reextracción de metales con ácido clorhídrico.

Disolvente	Ninguna Reextracción %	Reextracción Parcial (20-95%)	Reextracción Cuantitativa (97-102%)
Cloroformo	Co, Cu, Ni, Pb	Fe, Cd	---
MIEK	Co, Cu, Ni	---	Pb, Fe, Cd, Zn
Freón	Co, Cu	Ni, Fe	Pb, Cd, Zn

con HNO_3 0.2-0.6 M (Danielsson, Magnusson y Westerlund, 1978). Cabe mencionar que el tiempo en las dos extracciones juega un papel importante para obtener altos porcentajes de recuperación (90-100%). Magnusson y Westerlund (1981) han estudiado la determinación de metales mediante tres diferentes sistemas de extracción (APDC-DMEC / Cloroformo, Freon e Isobutilcetona) seguidos por reextracción con ácido nítrico, y se ha observado de estos estudios que el Co se reextrae de cloroformo y freón con peróxido de hidrogeno y ácido nítrico. Por su parte Statham (1985) ha extraído Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Cd, y Mn mediante la mezcla de dos agentes extractantes en un disolvente (APDC-DDDC/Freon), seguido por una nueva extracción ácida, obteniendo altas recuperaciones (mayores del 90%).

Resumiendo el método de extracción de ditiocarbamatos se puede clasificar en dos categorías. La primera que envuelve la extracción de complejos de ditiocarbamatos metálicos dentro de disolventes orgánicos oxigenados tales como MIK y entonces se analizan los disolventes directamente. La segunda donde se extraen los complejos metálicos dentro de disolventes orgánicos oxigenados y/o clorados tales como cloroformo, MIK, DIK, CCl_4 , etc., seguidos por una nueva extracción de la fase orgánica con ácido nítrico y entonces los elementos se analizan en solución ácida.

Además de estas dos categorías existe un tercer método de extracción (Lo y Hutchinson, 1982) en el cual se envuelve la extracción de complejos de ditiocarbamatos metálicos dentro de cloroformo a un

pH=4.5 seguidos por reextracción con una solución de mercurio (II) que ha probado ser un procedimiento rápido y eficaz de preconcentración de metales traza en agua de mar (tales como Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, y Zn) con la siguiente cuantificación por absorción atómica con flama o electrotérmica.

El procedimiento de reextracción se basa en el hecho de que la constante de extracción del ditiocarbamato de mercurio (II) es mucho más estable que la de los metales anteriormente mencionados. El proceso de la reextracción del mercurio (II) se puede expresar por la siguiente ecuación



donde DTC denota al ditiocarbamato y el subíndice org indica la fase orgánica. Termodinámicamente, el equilibrio se favorece hacia la derecha debido a la alta constante de equilibrio.

$$K = \frac{K_{\text{Hg(DTC)}_2}}{K_{\text{M(DTC)}_m}^{2/m}}$$

donde $K_{\text{Hg(DTC)}_2}$ y $K_{\text{M(DTC)}_m}$ son las constantes de Hg(DTC)_2 y M(DTC)_m respectivamente. La constante de extracción se define entonces como

$$K_{\text{M(DTC)}_m} = \frac{\text{M(DTC)}_{m(\text{org})}}{\text{M}^{m+} \text{DTC}_m}$$

De tal forma que los metales estudiados con concentraciones iniciales de 100 µg/l en agua de mar se pueden reextraer con más del 95% de recuperación en dos minutos.

3. Coprecipitación.

En esta técnica los elementos de interés se colectan por precipitación sobre un "precipitado acarreador", el cual a veces se disuelve en una pequeña cantidad de solución. La técnica se usa ampliamente en el análisis de elementos traza en espectroscopia de emisión porque el precipitado se puede analizar directamente, mientras que

para el análisis por absorción atómica el precipitado se debe disolver, pero a pesar de esto los factores de concentración son altos. Como todas las técnicas esta también presenta desventajas, las que a continuación se enumeran.

- 1.- Las precipitaciones son lentas y tediosas.
- 2.- El procedimiento es complejo. Con cada paso extra se tiene la posibilidad de pérdida de los metales traza o se incrementa la contaminación.
- 3.- Se adiciona gran cantidad de material extraño.
- 4.- Cuando el precipitado acarreador no se puede destruir por calcinación la solución final contendrá gran cantidad de sólidos disueltos, con potencial interferencia química y de absorción de fondo. Este problema se evita si se usa absorción electrotétrica.

A pesar de estas desventajas la separación, concentración y determinación de los metales traza en agua de mar es posible, así Mn, Co, Cd, Cu, Zn y Hg se han preconcentrado por coprecipitación con tioxina (Vircaus, 1977) y 8,8'-dicuinoildisulfuro (como coprecipitador) en presencia de peróxido de hidrógeno. Por otra parte la coprecipitación de níquel, cobalto, cobre, cinc, cadmio, manganeso y plomo en forma de carbamatos se ha llevado a cabo con naftol y 2,4-dinitroanilina (Ostrowski, 1979).

También se usa el sulfato de hierro amónico NH_4FeSO_4 para la precipitación de Mn(II), Cr(VI), Co, Ni, Cu, Zn y Pb (Azumi, 1982) y posterior determinación en absorción atómica.

Andresen (1982) ha coprecipitado a los metales traza del agua de mar con hidróxido de magnesio, y Toyota (1983) con hidróxido de lantano, para su posterior cuantificación con absorción atómica. Mientras que el enriquecimiento por coprecipitación y determinación por absorción atómica del Cu(II) se llevo a efecto por Matsuda (1983) en agua de mar.

El hidróxido de zirconio se ha empezado a utilizar como agente precipitante, pero se han observado bajos porcentajes de recuperación en el tratamiento de aguas oceánicas.

4. Intercambio Iónico.

La cromatografía de intercambio iónico consiste en intercambiar iones de la fase estacionaria, la cual debe ser un polímero con iones lábiles (cationes o aniones) de estructura porosa, insoluble pero capaz de aumentar su volumen al ser humedecido por la fase móvil.

La solución de la muestra se hace pasar por la fase estacionaria, la cual toma iones de la muestra, y una cantidad equivalente de los iones del intercambiador pasa a la solución.

Según el análisis por realizar, se escoge la fase estacionaria, -- apropiada, que debe contar con las siguientes características:

- a) Estructura y poro uniforme
- b) Resistencia química, mecánica y térmica
- c) Gran capacidad. La capacidad se define como el número de grupos funcionales disponibles para el intercambio iónico, y se expresa como miliequivalentes por gramo de polímero seco.
- d) Alta selectividad. La selectividad es la preferencia que presenta la fase estacionaria por un ion determinado.
- e) Entrecruzamiento. Los polímeros con poco entrecruzamiento aumentan de volumen excesivamente al estar en contacto con la fase móvil y al secarse se contraen.

Por otra parte no es conveniente un entrecruzamiento muy elevado, ya que se forman polímeros macroporosos.

Los polímeros inorgánicos naturales, como aluminosilicatos, fosfato de zirconio y otros, presentan baja capacidad, son relativamente inestables y solubles, tanto en soluciones básicas como en soluciones ácidas. No obstante presentan dos ventajas sobre los orgánicos

- a) Gran resistencia a las radiaciones y temperaturas extremas.
- b) Alta selectividad hacia iones inorgánicos simples.

Actualmente se han desarrollado diversos tipos de polímeros orgánicos con características más adecuadas, como geles, celulosas y resinas de intercambio de iones.

1.- Geles de intercambio iónico. Son redes de dextrano en forma de partículas esféricas uniformes tridimensionales. El grupo cambiador apropiado se introduce en la estructura del polímero. Son especialmente útiles en la separación de electrólitos.

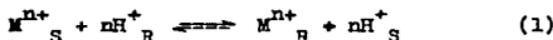
2.- Celulosa de intercambio iónico. Son similares a los geles por ser derivados de polisacáridos. Poseen los mismos grupos cambiadores, pero la celulosa presenta la irregularidad del producto natural. Este tipo de cambiadores fibrosos se eligen para separaciones en las que la velocidad de flujo es el parámetro principal. Cuando la resolución es lo importante, se usa celulosa microcristalina.

3.- Resinas de intercambio iónico. En química analítica, generalmente se emplean resinas sintetizadas a partir de la copolimerización de estireno y divinilbenceno, dándose un mayor entrecruzamiento al aumentar la proporción de divinilbenceno (varía entre 1% y 16% en las resinas comerciales; el óptimo es 8%). El producto de la reacción se trata con diferentes reactivos para la introducción de grupos funcionales; por ejemplo, la sulfonación produce un intercambio catiónico fuertemente ácido; la clorometilación, seguida de un --tratamiento con amina terciaria, produce la forma clorada de un intercambiador uniónico fuertemente básico.

A continuación se presentaran los equilibrios entre un intercambiador y una solución acuosa.

Equilibrio de una resina en medio acuoso sin complejar.

El reparto de un catión metálico M^{n+} entre una solución ácida y una resina de intercambio catiónico en forma H^+ se puede describir por el equilibrio:



Aplicando la ley de acción de masas a la ecuación (1) se obtiene - la siguiente expresión de equilibrio

$$K_{nH}^M = \frac{[M^{n+}]_R [H^+]_S^n}{[M^{n+}]_S [H^+]_R^n}$$

El exponente y el subíndice de K indican la clase y número de los dos cationes que se intercambian. El subíndice R de los términos - de concentración se refiere a la fase formada por la resina y el - subíndice S se refiere a la solución.

Puesto que K_{nH}^M significa que $[M^{n+}]_R$ está en el numerador y $[H^+]_R^n$ en el denominador, se deduce que, $K_{nH}^M = 1/K_M^{nH}$

K_{nH}^M es una constante de concentración. Si se precisa una constante termodinámica rigurosamente válida es necesario introducir coeficien- tes de actividad. La constante de concentración se denomina a menu- do coeficientes de selectividad o cociente de equilibrio con objeto de reservar el término constante para valores termodinámicos verda- deros.

La distribución de un ion metálico M entre la fase formada por la resina y la fase acuosa se expresa mediante un coeficiente de dis- tribución D^M definido por la ecuación:

$$D^M = [M]_R / [M]_S$$

de donde D^M se puede reescribir como

$$D^M = \frac{[M^{n+}]_R}{[M^{n+}]_S} = K_{nH}^M \frac{[H^+]_R^n}{[H^+]_R^n}$$

Cuando sólo se presentan trazas de M^{n+} , $[H^+]_R$ será aproximadamente

constante, es decir:

$$D^M = \text{constante} \frac{[H^+]^n}{[I^+]^n}$$

Equilibrio de resinas en medio complejante y de resinas complejantes (quelantes).

El intercambio de cationes, en sí mismo, no es un fenómeno selectivo para permitir todas las separaciones de elementos metálicos pero se puede modificar completamente y selectivamente el comportamiento de un elemento metálico con relación a una resina de intercambio iónico haciéndolo participar en reacciones de formación de complejos en solución. Así en el caso de un catión metálico M^{n+} y de un agente complejante L^{P-} , el coeficiente de distribución condicional del catión se puede expresar en forma generalizada como

$$D^{M'} = D_M / \alpha_M$$

$$\text{con } \alpha_M = \alpha_{MOH} + \beta_1 [L^{P-}] + \beta_2 [L^{P-}]^2 + \dots$$

$$\text{y } [L^{P-}] = I_T / \alpha_{LH}$$

$$\text{en donde } \alpha_{LH} = 1 + \frac{[H^+]_S}{K_1} + \frac{[H^+]_S^2}{K_1 K_2} + \dots$$

las constantes $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ y K_1, K_2, \dots, K_n se pueden encontrar en la literatura. Si se conoce la constante de intercambio K_{nI}^M entre el catión M^{n+} y el catión I^+ que contiene la resina se puede calcular:

$$D_M = K_{nI}^M \frac{[I^+]_R^n}{[I^+]_S^n}$$

de tal forma que se puede prever la variación de $D^{M'}$ con la concentración del complejante o con el pH a una concentración total del complejante impuesto.

Para mitigar la falta de selectividad del intercambio de cationes se puede también utilizar las reacciones de formación de complejos en la resina empleando un intercambiador iónico cuyo grupo funcio-



En este caso D^M no depende del pH, pero un aumento del logK en una unidad hará disminuir a $\log D^M$ en dos unidades. En algún intervalo de pH comprendido entre estos dos casos límites la resina se encontrará predominantemente en la forma RKH, y si M compite con éxito con H, la reacción que se produce es:



Un aumento del pH en una unidad originará un aumento de LogD de una unidad, existiendo la misma relación entre logK y D.

Concentración de Elementos de Electrolitos Fuertes.

Las resinas de intercambio iónico ordinarias son de uso limitado - en la concentración de elementos de electrolitos fuertes, tales como agua de mar. Esto es porque los iones más abundantes, calcio, - estroncio, magnesio, sodio, etc., son retenidos preferentemente.

Las resinas quelatantes se usan para estas separaciones, donde el total de las sales de la matriz no se extrae y sólo se concentran los metales traza presentes en el agua marina.

Kuehn y Hering (1965) extrajeron manganeso, hierro, cinc, aluminio, titanio, cadmio, cobalto, níquel, cobre, plata, tantalio, bismuto, - bario, escandio y magnesio de una solución de cloruro de sodio usando una resina quelatante. Riley y Taylor (1968) evaluaron dos resinas para concentración de elementos traza en agua de mar con propósitos analíticos. Fue necesario ajustar el pH en un intervalo de - 5-9, el intervalo de 7.7-8.2 (natural para el agua de mar) fue óptimo para muchos elementos. Molibdeno, vanadio, y rodio fueron retenidos únicamente a pH 5-6. Bismuto, manganeso, indio, ytrio y las tierras raras se retuvieron más eficientemente a pH=9. Cesio, uranio (VI), fosfato y arsenato no se retuvieron en todo el intervalo de pH.(Tabla 9).

Los elementos hidrolizados tales como hierro, cromo, estaño, alumi

Tabla 9.

Extracción de metales mediante resinas de intercambio iónico.					
Elemento	Resina	pH de adsorción	% de retención	Eluyente	% de recuperación total.
Ag	1	7.6	100	2M HNO ₃	90 ^a
	2	1	100		100
Al	2	acid. dil.		10M HCl	
Bi	1	9.0 ^c	100	2M HClO ₄	100
Cd	1	7.6	100	2M HNO ₃	100 ^d
	1	5.2	100	8M HNO ₃	100 ^d
Ca ³⁺	1	9.0 ^c	100	2M HNO ₃	100 ^a
Cr ³⁺	1	5.0 ^c	25	2M HNO ₃	10 ^a
Co	1	7.6	100	2M HCl	100
Cu	1	7.6	100	2M HNO ₃	100
	1	5.2	100	1M HNO ₃	100
	3		100	4M HNO ₃	100
In	1	9.0 ^c	100	2M HNO ₃	100
Fe	1	5.2	100	1M HNO ₃	100
Mo(MoO ₄ ²⁻)	1	5.0 ^c	100	4M NH ₄ OH	100
Ni	1	7.6	100	2M HNO ₃	100
	1	5.2	100	1M HNO ₃	100
Pb	1	7.6	100	2M HNO ₃	100
	1	5.2	100	1M HNO ₃	100
Re(ReO ₄ ⁻)	1	7.6	90	4M NH ₄ OH	90
Sc	1	7.6	100	2M HNO ₃	100
Tl(I)	1	7.6	50	2M HNO ₃	50
	2	4		2M HCl	
Tl(III)	2	HCl dil.		4M HClO ₄	
Th	1	7.6	100	2M H ₂ SO ₄	100 ^a
Sn	1	7.6	85	2M HNO ₃	60 ^a
W(WO ₄ ²⁻)	1	6.0 ^c	100	2M HNO ₃	60 ^a
V(VO ₄ ³⁻)	1	6.0 ^c	100	4M NH ₄ OH	100
Y ³⁺	1	9.0 ^c	100	2M HNO ₃	100
Zn	1	7.6	100	2M HNO ₃	100

Al, As(AsO₄³⁻), Ca, P(PO₄³⁻), Se(SeO₄²⁻), U(UO₂²⁺) no se retienen en la resina quelante a pH=7.6.

a Máximo porcentaje removible de la resina

c pH óptimo

d La resina se destruye bajo estas condiciones

1 Resina de intercambio Quellex 100

2 Resina fuerte de intercambio aniónico

3 Resina fuerte de intercambio catiónico.

nio y titanio fueron retenidos con baja o ninguna eficiencia. En este tipo de procedimiento es importante que el pH no se incremente demasiado porque ocurre la hidrólisis y la precipitación de los metales.

Chitosan un polímero quelatante natural se usa en la concentración de vanadio, cobre, níquel, cinc, plomo, cromo, cobalto, hierro, paladio, cadmio, manganeso, plata, oro, mercurio, platino (Muzarelli, 1974, 1974), (Masri, Reuter, Friedman, 1974; Muzarelli et. al., 1980, Maruca y Wightman, 1982). El pH para la extracción de vanadio fue de 4, mientras que para los demás fue de 6. El vanadio también se retiene en una resina tipo aniónica (DOWEX LX8) (Weiss y Korkisch, 1977) eluyéndose de la resina con una mezcla de metanol ácido clorhídrico.

El uso de las resinas quelatantes como KU-2 (Filipenko et. al., - 1979; Zheng et. al., 1982), Quelex 100 va en aumento, esta última se trabaja en forma sódica, amónica (Kingston et. al., 1978) o calcica (Lamathe, J., 1979, 1982), porque la máxima retención de los metales pesados (Cu, Pb, Ni, Zn, Cd, Co, Fe, Mn) no se obtiene con esta resina bajo la forma ácida (H^+), que se transforma progresivamente al contacto con el agua de mar por la fijación de los cationes alcalinos y alcalinotérreos (Florence y Bettley, 1975). Estos últimos se eluyen simultáneamente con los metales traza de interés, provocando interferencias importantes en la determinación por absorción atómica con flama o en la electrotérmica.

La separación cuantitativa de los elementos traza se logra mediante la resina quelex 100 bajo las formas amónica y calcica, eliminando a los metales alcalinos y alcalinotérreos por tratamiento con acetato de amonio 4N para la forma amónica y con ácido acético al 1% para la forma calcica, los metales de interés se eluyen entonces con HNO_3 4N y 1M respectivamente.

Resinas quelatantes macroporosas como la D-751 (Zhou et. al., 1984)

separan y concentran Cu, Zn, Co, Mn, y Fe de Na, K, Ca, y Mg en agua de mar, otras resinas que se utilizan para concentrar metales contienen grupos funcionales de ditiocarbamatos (Cheng, X. et. al., 1984) los metales se concentran en un intervalo de pH de 5-8 y se eluyen con ácido nítrico 5N.

Actualmente se ha logrado automatizar el método de concentración de resinas con espectroscopia de absorción atómica, donde un sistema de flujo de inyección se combina con una línea de concentración de intercambio iónico con el instrumento de absorción atómica para la determinación de trazas de metales pesados en muestras de agua marina. Dos columnas se empacan con una resina quelatante (resina 122, quelex 100, amberlita IRC 50 o un intercambiador inmobilizado 8-quinolinol) para concentración de los metales.

Una valvula de muestreo rotatoria multifuncional se incorpora a las columnas de muestreo paralelas permitiendo el muestreo, intercambio iónico, elución y determinación de los elementos traza mediante absorción atómica con flama, todo secuencialmente.

Este sistema permite rangos de enriquecimiento de 50-105 veces -- (Zhaolung Fang et. al., 1984).

Como se ha mencionado anteriormente las resinas quelatantes y los quelatos inmobilizados (adsorbidos o enlazados químicamente) tienen amplias aplicaciones en la concentración y/o separación de metales traza en medio acuoso o salino. Entre los quelatos inmobilizados están los siguientes: dimetilglioxima (Lee y Halman, 1976), alquilaminas, diaminas (Shreedhara, 1982), xantatos, ditiocarbamatos (Leyden et. al., 1976) (Hercules et. al., 1973; Yao et. al., 1981), ácido propilentaetracético (Moyers y Fritz, 1977), agentes quelatantes del tipo ferrofina (Lundgren y Schildt, 1977), hidroxilamina N-substituida (Vernon y Eccles, 1975), hexiltioglicolato (Moyers y Fritz, 1976), n-butilamidas (Orf y Fritz, 1978), iminodiacetato (Colella, Siggia y Barnes, 1980), amidoxima, ditizona y 8-hidroxiquinolina -

(Sturgeon, 1981; Mc Laren, 1985).

Esta última se usa debido ha que reacciona con más de 60 iones metálicos formando complejos con constantes de formación en fase acuosa en el rango de 10^4 (Ba) a 10^{38} (Fe^{3+}) y se separan los metales traza de los alcalinos y alcalinotérreos por las altas constantes de formación de los primeros.

Otro material quelatante sólido como el 1-nitroso-2-naftol soportado en gel de sílice se aplica en la concentración de cobalto (II) en agua de mar, el elemento se retiene a $pH=3$ y se eluye con ácido acético glacial o mezcla de acetona-ácido clorhídrico (9:1 v/v) - (Kikuo, 1980).

Los métodos que se basan en la adsorción en fase reversa de complejos metálicos sobre una pequeña columna adsorbente prometen evitar las limitaciones de la extracción con disolventes. Los complejos adsorbidos se eluyen de la columna con un disolvente orgánico miscible en agua. Cuando se aplican estos métodos los metales se concentran por adsorción sobre resinas como XAD2, XAD4, después de complejación con bis-(n-butil-2-naftil)ditiocarbamato de cinc, bis(2-hidroxietil)ditiocarbamato de sodio respectivamente (Jeffrey, 1985).

Los metales se eluyen posteriormente con etanol ácido y se determinan por absorción atómica.

Estos elementos traza también se han concentrado del agua de mar - por complejación con 8-quinolinol, seguidos por adsorción sobre gel de sílice enlazada con el C_{18} (Sturgeon, 1982; Watanabe, 1981) y - por complejación con APDC seguido por adsorción sobre Chromosorb W-DMCS (Leenampan, 1983).

CAPITULO V.

A. LOS ELEMENTOS TRAZA EN EL MEDIO AMBIENTE MARINO.

Langmuir (1979) y Stumm y Morgan (1981) revisaron la clasificación de los iones metálicos en soluciones acuosas y las razones dirigidas para formar complejos con diferentes ligandos.

Los esquemas de clasificación se basan en la deformabilidad o polarizabilidad de la nube electrónica. Brevemente, los iones metálicos que tienen una configuración de gas inerte (simetría esférica y -- baja polarizabilidad, cationes de clase "A" o de "esfera pesada de Schwarzenbach) tienden a formar fuertes enlaces electrostáticos - con ligandos que tienen baja polarizabilidad (complejos que contienen átomos de F, O y N). Pearson (1963) incluye en esta categoría un número de cationes metálicos adicionales que tienen una tendencia a formar pares iónicos con los ligandos anteriores.

Los metales con una configuración electrónica de Ni^0 , Pd^0 y Pt^0 se denominan de clase "B" o de "esfera blanda". Se caracterizan por - una alta deformabilidad en la nube electrónica, y una alta polarizabilidad. Forman en gran parte enlaces covalentes con ligandos que son también polarizables (por ejemplo, especies que contengan I y S).

Los cationes metálicos de configuración intermedia son los metales de transición (Clase "C"). Estos cationes tienen parcialmente llenas sus subcapas $3d$. La tendencia por estos metales de esta categoría para formar complejos es usualmente explicada en términos de la -- teoría del campo cristalino. En términos muy simples, los protones son adicionados progresivamente al núcleo (y electrones a la subcapa $3d$) en la secuencia Sc hasta Cu. La adición de protones al núcleo incrementa la atracción de los electrones internos y disminuye el tamaño del catión. La disminución del tamaño incrementa el - potencial iónico y la electronegatividad. La secuencia del incre--

mento de la tendencia para formar complejos se aumenta con el incremento en el potencial iónico y la electronegatividad y se denomina serie de estabilidad de Irving-Williams, $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

Muchos elementos traza en aguas marinas son típicos aceptores (a) o de clase (a). Esto se aplica no sólo a los iones alcalinos y alcalinotérreos, sino también a las tierras raras y iones actinidos así como al aluminio. Además la primera serie de los elementos de transición en los estados de oxidación estables bajo condiciones aerobias se comportan como aceptores (a).

No hay duda de que los últimos metales Co, Ni, Cu y Zn, están todos presentes en estado divalente. La hidrólisis de Co^{2+} y Ni^{2+} es prácticamente insignificante a pH=8, como aquella del Zn^{2+} .

La hidrólisis de Cu^{2+} , por otra parte, es justamente extensiva aun que la evidencia es algo conflictiva. En ningún caso, sin embargo, hay alguna indicación real de que la hidrólisis se extienda más allá del primer complejo mononuclear MOH^+ . En particular, la formación de los complejos hidrolíticos polinucleares son ciertamente insignificantes a concentraciones extremadamente bajas, aproximadamente 10^{-7} M. Aún para el cobre la concentración del complejo polinuclear más prominente (el dímero $Cu_2(OH)_2^{2+}$) es posiblemente de aproximadamente 10^{-11} M.

Con respecto al hierro, la amplia hidrólisis del hierro (III) al pH del medio estabiliza fuertemente este estado de oxidación con respecto al hierro (II).

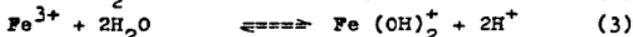
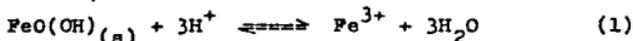
Cuantitativamente, esta estabilización puede expresarse por el potencial estandar del sistema



A un $pE=12.6$ mV y pH=8 esto significa una concentración de hierro (II) igual a $10^{-15.8}$ M en equilibrio con $FeO(OH)_{(s)}$.

Debido a que el Fe^{2+} no se hidroliza, esta concentración extremadamente pequeña representa prácticamente todo el hierro (II) en el agua marina, excepto las cantidades enlazadas a la materia orgánica.

En el agua de mar el hierro (III) en la forma $FeO(OH)_{(s)}$ presenta los siguientes equilibrios:



De los cuales el equilibrio (3) es el más importante, ya que la especie $Fe(OH)_2^+$ es la más abundante en el medio marino.

Para el cromo un alto valor de pH en agua de mar favorece fuertemente un estado de oxidación alto, el de Cr(VI), este se presenta como una especie soluble, i.e., el ión cromato, CrO_4^{2-} . Aunque este ion es una base bastante fuerte con un $pK_a=5.7$, en el medio marino prácticamente nada de la especie $HCrO_4^-$ se forma al $pH=8$, así como ningún complejo hidrolítico de cromo (III). El equilibrio



se establece lentamente, y por tanto el potencial estándar es difícil de medir. Un valor de $E^0 = -130$ mV se ha calculado y corresponde a una concentración de cromato igual a $10^{14.5}$ M en equilibrio con el $Cr(OH)_3(s)$ a $pE=12.6$ y $pH=8$. Evidentemente el cromo (III) no es termodinámicamente estable en agua marina, y al equilibrio todo el cromo está presente como CrO_4^{2-} .

El vanadio también presenta un estado de oxidación, vanadio (V) en agua marina. Las posibles especies en el agua de mar son los iones mononucleares $H_2VO_4^-$ y HVO_4^{2-} (a menudo escritos como $VO_2(OH)_2^-$ y $-VO_2(OH)_3^{2-}$, respectivamente), esta última podría ser la especie predominante.

A pH=8, la hidrólisis del pequeño y altamente cargado Al^{3+} procede más allá del $Al(OH)_3$ ligeramente soluble dentro de la formación de iones mononucleares de aluminato.

Entre los cationes de clase (b) presentes en agua de mar bajo condiciones aerobias se encuentran el Cd(II), Hg(II), Ag(I) y Au(I).

El cadmio es un aceptor intermedio de caracter (b), con una química intermedia entre aquella del Zn muy marcado aceptor (a) y el Hg muy marcado aceptor (b). Aunque los complejos de cloruro de cadmio son solo moderadamente fuertes, aún dominan completamente su química en agua marina con el segundo complejo $CdCl_2$ como la especie -- más abundante.

El Hg^{2+} es un catión clase (b) y forma fuertes halurocomplejos.

Los complejos de bromuro son, además mucho más fuertes que los cloruros. Consecuentemente, aún cuando el complejo de cloruro final $HgCl_4^-$ es la especie predominante, cantidades considerables no sólo de $HgCl_3^-$ sino también del complejo mezclado $HgCl_3Br^{2-}$ están también presentes. Los complejos $HgCl_2Br^-$, $HgClBr$, y $HgCl_2$ también existen presumiblemente en cantidades perceptibles. Los complejos hidrolíticos, carbonatos y sulfatos están virtualmente ausentes.

Un típico aceptor (b), Hg(II), tiene, por otra parte, una muy fuerte afinidad hacia los ligandos coordinados via sulfuro. Tales ligandos están presentes en organismos y pueden por tanto temporalmente y localmente secuestrar totalmente las bajas concentraciones del mercurio, 10^{-9} - 10^{-10} M.

El catión Ag^+ es también un típico aceptor (b), con una fuerte afinidad por los iones cloruros y bromuros. Los complejos neutros son ligeramente solubles, lo que no es el caso para el mercurio y aún menos para el cadmio. A la concentración de haluros en agua marina la plata existe casi exclusivamente como especie aniónica, la cual no forma fases ligeramente solubles, porque los productos de solubilidad del $AgCl$ y $AgBr$ no son excedidos.

El complejo predominante es el AgCl_4^{3-} , pero AgCl_3^{2-} y AgCl_2^- son también importantes. La distribución entre AgCl_4^{3-} y AgCl_3^{2-} esta en duda, sin embargo, como la corrección de las constantes B_3 y B_4 al presente medio es poco incierta. El porcentaje del complejo mezclado más prominente, AgCl_3Br^- , es de aproximadamente del 2%, contra el 12% de su analogo de mercurio (II) HgCl_3Br^- .

La hidrólisis de la plata (I) es poco significativa, como toda la formación de otros complejos coordinados via oxígeno.

El complejo predominante del oro (I) a la concentración actual de cloruro es ciertamente AuCl_2^- .

La tabla 10 muestra las probables especies inorgánicas en el agua marina.

CAPITULO VI.

Aplicación Práctica de Extracción de un Metal Traza (níquel) en Agua de Mar, mediante una resina de intercambio iónico y cuantificación por absorción atómica.

Después de revisar los métodos de preconcentración (Evaporación - Coprecipitación, Quelación-Extracción, e Intercambio Iónico), se seleccionó el de intercambio iónico con la resina Quelex 100 tipo ácido débil (200-400 mallas, forma sódica) para la extracción de níquel en una serie de muestras marinas (específicamente del Golfo de México) y su posterior cuantificación por absorción atómica electrotermica (Kingston y Barnes, 1978; Rasmussen, 1981; Bruland y Coal 1985).

Trabajo Experimental

1.1 Material

Vasos de precipitados de teflon de 250 ml

Frascos de plástico de 1 L

Frascos de plástico de 50 ml

Columna de plástico de 15 cm

Sistema de venoclisis

Agitador magnético

Barra magnética

Pinzas con muez

Soporte Universal

1.2 Reactivos

Acido Nítrico 2.5 N

Acetato de Amonio 2 N

Acetato de Amonio 4 N

Hidróxido de Amonio diluido

Agua Bidestilada

Resina de Intercambio Quelex 100 (200-400 mallas, forma sódica)

Solución Patrón de Níquel de 1000 p.p.m.

1.3 Instrumentación.

Potenciómetro Corning

Electrodo

Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer modelo -
2380 con horno de grafito HGA-400.

Microjeringas de 5, 10, 25 ul.

Preparación y Purificación de la Columna.

El procedimiento de preparación y purificación consiste en la limpieza de la columna con ácido clorhídrico diluido (HCl 1:4) y posteriormente con ácido nítrico diluido (HNO_3 1:4) por una semana cada baño y posterior lavado con agua bidestilada.

La columna limpia se carga con 5-6 ml de resina Quelex 100, se lava con 15 a 20 ml de HNO_3 2.5 N en porciones de 5 ml para eluir algún metal traza presente en la resina. Posteriormente se agregan tres volúmenes de agua bidestilada para lavar y eliminar el exceso de ácido, entonces la resina se transforma a la forma amónica adicionando 15-20 ml de hidróxido de amonio o acetato de amonio 2 N en volúmenes de 5 ml y se enjuaga con agua bidestilada para eliminar el exceso de base.

Procedimiento de Separación y Concentración en Columna.

200 ml de muestra de agua de mar o solución patrón del elemento traza en agua de mar sintética se ajusta a un pH 5-5.5 con hidróxido de amonio, acetato de amonio y ácido nítrico, y se pasa a través de la columna de intercambio iónico a una velocidad de flujo de 1 ml/min. Una vez que ha pasado toda la muestra de agua por la columna, se agrega acetato de amonio 4N (15-20 ml) en porciones de 5 ml para separar Na, K, Ca y Mg. Se adiciona 20 ml de agua bidestilada en volúmenes de 5 ml para eliminar el acetato de amonio residual y posteriormente se eluyen los metales traza de interés con 20 ml de HNO_3 2.5 N en porciones de 5 ml. El esquema 1 y la figura 13 muestran el procedimiento anterior.

ESQUEMA 1

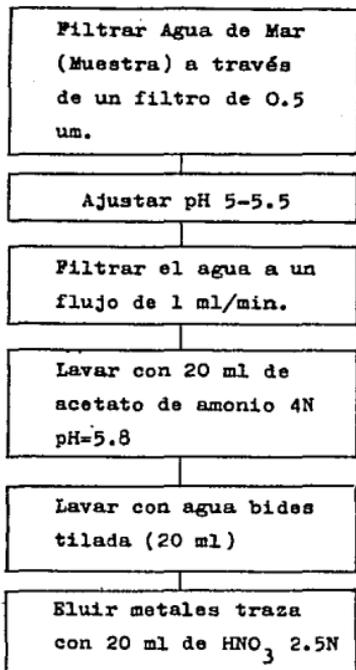
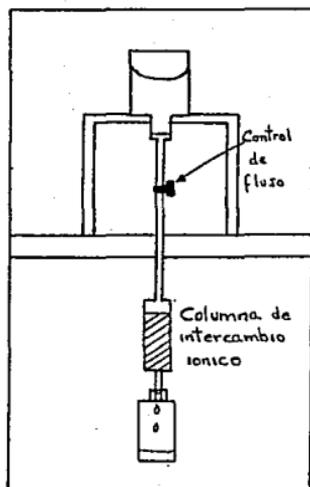
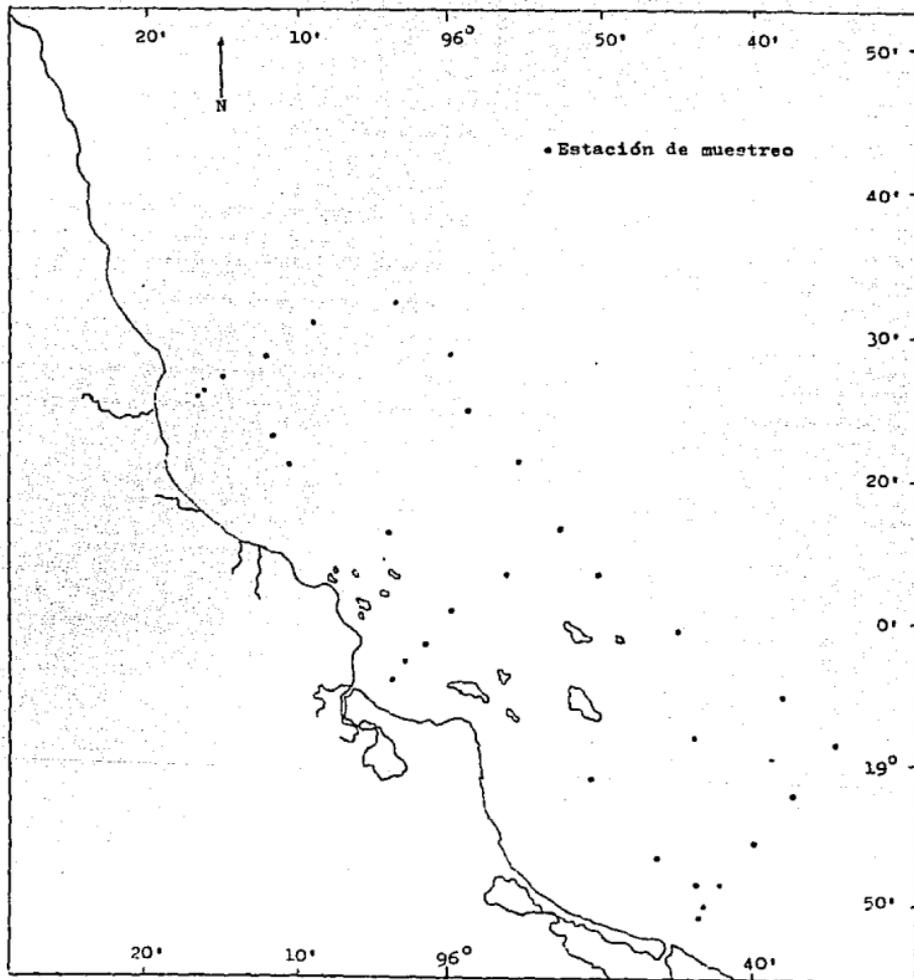


Figura 13





Mapa de la zona de estudio para la determinación de níquel en agua de mar, comprendida entre Río Actopan (norte) y Río Jamapa (sur).

La cuantificación de los metales se realiza en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer con atomizador de grafito, las condiciones de atomización para el níquel se presentan en la siguiente tabla.

TABLA

Elemento: Níquel		Concentración de la solución patrón 0.1 p.p.m.		
		Paso 1	Paso 2	Paso 3
Longitud de onda (nm)	Paso optico de luz (nm)	Secado °C/s/s	Calcinado °C/s/s	Atomización °C/ s / s
232.0	0.2	100/10/20	1000/10/20	2700/0/10

El procedimiento de separación y concentración se estandarizó para el níquel, obteniéndose un porcentaje de recuperación de 92.5-100%.

Concentración inicial de Ni (p.p.m.)			Concentración final de Ni (p.p.m.)		
0.01	0.01	0.01	0.20	0.19	0.195
0.02	0.02	0.02	0.39	0.37	0.39
0.04	0.04	0.04	0.75	0.78	0.78

Los resultados para 111 muestras del Golfo de México después de su separación y concentración por el método anterior y su cuantificación por absorción atómica electrotrémica se presentan a continuación.

Muestra	Ni (p.p.b.)	Muestra	Ni (p.p.b.)	Muestra	Ni (p.p.b.)
1	0.032	9	0.036	17	0.032
2	0.032	10	0.036	18	0.023
3	0.035	11	0.036	19	0.015
4	0.028	12	0.028	20	0.032
5	0.025	13	0.040	21	0.012
6	0.028	14	0.035	22	0.012
7	0.031	15	0.040	23	0.017
8	0.021	16	0.051	24	0.035

Muestra	Ni (p.p.b.)	Muestra	Ni (p.p.b.)	Muestra	Ni (p.p.b.)
25	0.040	54	0.042	83	0.022
26	0.009	55	0.035	84	0.036
27	0.036	56	0.033	85	0.052
28	0.036	57	0.026	86	0.054
29	0.038	58	0.039	87	0.30
30	0.025	59	0.035	88	0.031
31	0.035	60	0.030	89	0.039
32	0.008	61	0.027	90	0.054
33	0.043	62	0.029	91	0.025
34	0.004	63	0.026	92	0.023
35	0.028	64	0.030	93	0.077
36	0.018	65	0.051	94	0.095
37	0.040	66	0.045	95	0.036
38	0.041	67	0.039	96	0.032
39	0.019	68	0.035	97	0.023
40	0.025	69	0.056	98	0.023
41	0.032	70	0.056	99	0.024
42	0.046	71	0.040	100	0.022
43	0.028	72	0.032	101	0.028
44	0.029	73	0.050	102	0.032
45	0.031	74	0.057	103	0.025
46	0.039	75	0.045	104	0.032
47	0.033	76	0.028	105	0.030
48	0.033	77	0.030	106	0.036
49	0.009	78	0.035	107	0.032
50	0.044	79	0.040	108	0.032
51	0.041	80	0.023	109	0.030
52	0.043	81	0.035	110	0.019
53	0.048	82	0.035	111	0.087

CONCLUSIONES

La determinación directa de los metales traza en agua de mar mediante absorción atómica no es posible debido a las interferencias causadas por la matriz, por lo que es necesario acoplar esta técnica instrumental con técnicas analíticas de separación y concentración de los elementos traza, así como la adición de modificadores de matriz, los que han probado ser métodos eficaces para la determinación subsecuente en espectrofotometría de absorción atómica.

La aplicación de la absorción atómica acoplada con los métodos de separación y concentración para la determinación de los elementos traza es importante ya que mediante esto es posible el estudio de la calidad del agua sea marina o dulce en la cría de ostiones o peces para exportación, o simplemente para el monitoreo de contaminación ambiental.

El presente trabajo enlista y compila la información que se tiene al alcance para la determinación de metales traza en agua de mar con el objeto de aplicar el mejor método de concentración acoplado con la absorción atómica, teniendo en cuenta las ventajas y desventajas en la determinación.

Por otro lado se aplica una técnica para la concentración y determinación de níquel en agua de mar con resinas de intercambio iónico y absorción atómica en muestras del Golfo de México, obteniendo resultados razonables de acuerdo a la zona en estudio.

BIBLIOGRAFIA

- Ahrland, S., 1975: Metal complexes in sea water. In: "The nature of seawater", E.D. Goldberg, ed. Dahlem Konferenzen, Berlin.
- Andresen, B., Salbu, B., 1982 Radiochem. Radioanal. Lett., 52(1), 19-27.
- Azumi, T., Maeda, Y., Matsuda, T., 1982 Chem. Abstr. 97:168575t.
- Bengtsson, M., Danielsson, L.G., Magnusson, B., 1979 Anal. Lett., 12(A13), 1367-1384.
- Bone, K.M., Hibbert, N.D., 1979 Anal. Chim. Acta., 107, 219-229.
- Bonifort, R., et. al., 1984 Anal. Chim. Acta., 162, 33-46.
- Boström, K. and Peterson, M.N.A., 1966 Econ. Geol., 61, 1258.
- Boström, K. et. al., 1969 J. Geophys. Res. 74, 3261.
- Brooks, R.R., et. al., 1967 Talanta, 14, 809-816.
- Bruland, K.W., Franks, R.P., 1979 Anal. Chim. Acta., 105, 233-45.
- Bruland, K.W., Coale, K.H., 1985 Mar. Chem., 17, 285-300.
- Colella, M.B., Siggia, S., Barnes, R., 1980 Anal. Chem., 52, 2347-2350.
- Coonley, L.S. et. al., 1971 Chem. Geol., 7, 51.
- Cummings, T. and Korkisch, J., 1967 Talanta, 14, 1185-1189.
- Chi-Chung, W., et. al., 1985 Anal. Chem., 57, 719-723.
- Cheng, X., et. al., 1984 Huajing Kexue, 5(6), 41-43.
- Chow, T.J., et. al., 1969 Envir. Sci. Tech., 3, 737.
- Danielsson, L.G. et. al., 1978 Anal. Chim. Acta., 98, 47-57.
- D'Angiure, L. et. al., 1978 Tinctoria, 75(5), 151-159.
- Dong, S.L., 1982 Anal. Chem., 54(7), 1182-1184.
- Durum, W.H. and Maffty, J., 1963 Geochim. Cosmochim. Acta., 27, 1.
- El-Enany, F.F. et. al., 1979, J. Water Pollut. Control Fed., 51(10), 2545-2547.
- Fabricand, B.P. et. al., 1962 Geochim. Acta., 26, 1023.

- Florence, T.M. and Battley, G.E., 1975 *Talanta*, 22, 201-204.
- Garrels, R.M. and Mackenzie, F.T., 1971 In: "Evolution of Sedimentary Rocks", Norton, New York, 397 pp.
- Goldberg, E.D. and Arrhenius, G.O.S., 1958 *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 13, 153.
- Goldberg, E.D. et. al., 1971 In: "Radioactivity in the Marine Environment", Natl. Acad. Sciences, Washington.
- Goldschmidt, V.M., 1937 *J. Chem. Soc.* 655.
- Hercules, D.M. et. al., 1973 *Anal. Chem.*, 45, 1973-1975.
- Hoffman, G.L. et. al., 1969 *Envir. Sci. Tech.*, 3, 1207.
- Hulanicki, A., 1967 *Talanta*, 14, 1371-1392.
- Hydes, D.J., 1980 *Anal. Chem.*, 52, 959-963.
- Jan, T.K. and Young, D.R., 1978 *Anal. Chem.*, 57, 1016-1020.
- Jeffrey, N.K. and Pritz, J.S., 1985 *Anal. Chem.*, 57, 1016-1020.
- Krauskopf, K.E., 1956 *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 2, 1.
- Kharkar, D.P. et. al., 1968 *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 32, 285.
- Kikuo, T., 1980 *Talanta*, 28, 123-125.
- Kingston, H.M., et. al., 1978 *Anal. Chem.*, 50(14), 2064-2070.
- Kuehn, G., Hering, R., 1965 *Z. Chem.*, 5, 316.
- Lamathe, J., 1979 *Anal. Chim. Acta.*, 104, 307-317.
- Lamathe, J., 1982 *Anal. Chim. Acta.*, 142, 183-188.
- Lee, D. and Halman, M., 1976 *Anal. Chem.*, 48, 2214-2218.
- Leenanunan, V. et. al., 1983 *Chem. Abstr.* 99:110340.
- Leyden, B.E. et. al., 1975 *Anal. Chem.*, 47, 1612-1617.
- Leyden, D.E. et. al., 1976 *Anal. Chem.*, 48, 67-70.
- Leyden, D.E. et. al., 1976 *Anal. Chim. Acta.*, 84, 97-108.
- Livingston, D.A., 1963 *U.S. Geol. Surv. Profess. Paper*, 440-G.
- Liss, P.S. and Spencer, C.P., 1970 *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 34, 1073.
- Lo, J.M., Yu, J.C., Hutchison, F.I., 1982 *Anal. Chem.*, 54, 2536-39.

- Maeda, M. and Tanaka, N., 1977 Chem. Abstr. 91:96386H.
- Maeda, M. and Tanaka, N., 1977 Chem. Abstr. 91:128767d.
- Maeda, M. and Shinohara, T., 1978 Chem. Abstr. 91:128770x.
- Magnusson, B. and Westerlund, S., 1981 Anal. Chim. Acta., 131, 63-72
- Mamontova, S.A., Pchelintseva, N.P., 1979 Chem. Abstr. 92:152722z.
- Maruca, R. and Wightman, J.P., 1981 Journal of Applied Polymer Science, 27, 4827-4837.
- Masri, S.M. et. al., 1974 Journal of Applied Polymer Science, 18, 675-681.
- Mc Laren, J.W., 1985 Anal. Chem., 57, 2907-2911.
- Minczewki, J. Chwastowka, J. Dybczynski, R., Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis. 1a. ed. by Ellis Horwood. John Wiley & Sons Inc.
- Moyers, E.M., Fritz, J.S., 1976 Anal. Chem., 48, 1117-1120.
- Moyers, E.M., Fritz, J.S., 1977 Anal. Chem., 49, 418-428.
- Muzzarelli, R.A.A., 1974 Anal. Chim. Acta., 69, 35-42.
- Muzzarelli, R.A.A., 1974 Anal. Chim. Acta., 70, 283-289.
- Muzzarelli, R.A.A., 1980 Biotechnology and Bioengineering, vol. XXII, 885-896.
- Okumura, M., Idogaki, M., 1976 Chem. Abstr. 89:185708r.
- Orf, G. and Fritz, J.S., 1978 Anal. Chem., 50, 1320-1333.
- Oradovskii, S.G., 1981 Chem. Abstr. 97:222611s.
- Osipov, N.N., 1983 Chem. Abstr. 99:27682e.
- Ostrowski, S., 1979 Chem. Abstr. 92:10996t.
- Piliipenko, A.T., et. al., 1979 Chem. Abstr. 92:4709lv.
- Percelay, L., et. al., 1985 Anal. Chim. Acta., 169, 325-330.
- Reagan, J.G. and Warfen, J., 1976 Analyst, 101, 202.
- Riley, J.P. and Taylor, d., 1968 Anal. Chim. Acta., 40, 479.
- Riley, J.P., Skirrow, G., 1975 Chemical Oceanography, 2nd. ed. Academic Press: New York, vol. 1-3.
- Ringboom, A., 1979 Formación de Complejos en Química Analítica, 1a.

ed. en español por Alhambra, impreso en España.

- Segar, D.A. and Gonzalez, J.G., 1972 Anal. Chim. Acta., 58, 7-14.
- Segar, D.A. and Cantillo, A.Y., 1975 Adv. Chem. Series, 147, 56-81.
- Shreedhara, M.R.R.S., Ryant, D.E., 1982 Anal. Chim. Acta., 140, 163-169.
- Soni and Trivedi, 1960 J. Indian. Chem. Soc., 37, 349.
- Sperlig, K.R., 1979 Chem. Abstr. 92:88698s.
- Statham, P.J., 1985 Anal. Chim. Acta., 169, 149-159.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981 Aquatic Chemistry. Wiley-Interscience, New York.
- Sturgeon, R.E., 1981 Anal. Chem., 53, 2337-40.
- Sturgeon, R.E., 1982 Talanta, 29, 167-71
- Sugimae, A., 1980 Anal. Chim. Acta., 121, 331-336.
- Tominaga, M. and Umezaki, Y., 1985 Anal. Chim. Acta., 169, 171-77.
- Toyota, Y. et. al., 1983 J. Oceanogr. Soc. Japp., 38(6), 357-61.
- Uesugi, K., Yamaguchi, S., 1984 Chem. Abstr. 101:177127b.
- Vircaus, M., 1977 Chem. Abstr. 90:33407z.
- Vernon, F. and Eccles, H., 1975 Anal. Chim. Acta., 77, 145-152.
- Watanabe, H., Goto, K. et. al., 1981 Anal. Chem., 53, 738.
- Weiss, H.V., and Korkisch, J., 1977 Talanta, 24, 509-11.
- Weiss, H.V., and Kenis, P.R., 1979 Anal. Chim. Acta., 104, 337-47.
- Willard, H.H. et. al., 1986 Metodos Instrumentales de Analisis, 2nd. ed. CECSA., impreso en México.
- Wollast, R. and deBroeu, F., 1971 Geochim. Cosmochim. Acta., 35, 613.
- Yao, T. et. al., 1981 Chem. Abstr. 96:45465d.
- Zhang, Q. et. al., 1984 Haiyang Xuebao, 6(1), 133-40
- Zhaoulung, F. et. al., 1984 Anal. Chim. Acta., 164, 41-50.
- Zhaoulung, F. et. al., 1984 Anal. Chim. Acta., 164, 23-39.
- Zheng, J. et. al., 1982 Haiyang Xuebao, 4(4), 431-39.
- Zhou, Z., 1983 Gaoden Xuexiao Huaxue Xuebao, 4(2), 179-84.