

PERMANGANOMETRIA DE HIERRO Y TITANIO UTILIZANDO ANALISIS POR INYECCION EN FLUJO

PABLO RICHTER, M. INES TORAL, VALENTINA PARRA, SANDRA FUENTES Y EYLEEN ARAYA

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago Chile.
Fax: 56-2-2713888.

RESUMEN

Se desarrolla un método automático de análisis por inyección en flujo (FIA) para la determinación simultánea de hierro y titanio en mezclas. El método se basa en el diseño de una configuración FIA que incluye la reducción selectiva de los analitos, utilizando microcolumnas reductoras de cadmio y plata, y la posterior reacción con permanganato. La decoloración del permanganato es monitorizada en continuo usando un detector espectrofotométrico. La determinación de las especies en mezclas presenta una exactitud y precisión levemente inferior al método manual, no obstante el método propuesto es veinte veces más rápido.

SUMMARY

An automated method by flow injection analysis was developed for the simultaneous determination of iron and titanium in mixtures. The method is based in the design of a FIA manifold which includes selective reduction of the analytes using Cd and Ag microcolumns and the subsequent reaction with permanganate. The discoloration of permanganate is continuously recorded by a spectrophotometric detector. The determination of the species in mixtures shows results slightly less accurate and precise than those determined by the manual method. However, the proposed method is twenty times faster.

INTRODUCCION

La automatización y la miniaturización son dos tendencias de primera importancia en la Química Analítica contemporánea. El gran desarrollo de la instrumentación y de la informática, es consecuente con el grado de automatización alcanzado en un proceso analítico, en las etapas de medida y transducción de la señal analítica (instrumento) y en la adquisición y tratamiento de datos (computador). Sin embargo, aparece como una necesidad esencial el desarrollo e implementación de la automatización de las etapas previas de un proceso analítico, que actualmente en la mayoría de los laboratorios de control, se realizan de forma manual. En este contexto, la técnica continua de análisis por inyección en flujo (FIA), ofrece numerosas ventajas analíticas en relación a las metodologías manuales, lo que la sitúa como una alternativa idónea en el análisis de rutina. La inserción de la muestra, reacciones analíticas y secundarias, separaciones y detección pueden realizarse de manera automática con un elevado grado de rapidez, precisión y exactitud.

Debido a que titanio está a menudo asociado a hierro en minerales y aleaciones, la determinación simultánea de ambos analitos es de importancia para la industria minera. También es de importancia disponer de métodos rápidos y seguros para estos propósitos.

Un método volumétrico clásico para la determinación de hierro y titanio en mezclas, se basa en la reducción selectiva de los analitos usando columnas reductoras de cadmio y plata¹⁾. Al pasar la muestra a través de la columna de cadmio, ambos analitos son reducidos a las especies Fe(II) y Ti(III) y éstas son tituladas con una solución de permanganato estandarizada. Utilizando una columna de plata, que presenta un poder reductor menor que el de cadmio, Ti(IV) no es reducido y la titulación determina sólo la concentración de hierro. La reducción diferencial posibilita la determinación de ambos analitos. Este método, que da origen a resultados altamente confiables, tiene la desventaja de ser lento, tal como la mayoría de los métodos manuales.

En este trabajo se describe la determinación automática FIA simultánea de hierro y titanio basada en este método clásico de valoración en medio ácido con una solución normalizada de permanganato, posterior a la reducción de los analitos en columnas de cadmio y plata. Otros métodos FIA se han descrito previamente para la determinación aislada²⁻⁵⁾ y simultánea⁶⁻⁸⁾ de estas especies, usando diferentes sistemas de detección. Sin embargo, ninguno de estos métodos ha considerado la simple implementación del método clásico en una configuración en continuo para la determinación de ambas especies.

PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados fueron Merck p.a. Las soluciones fueron preparadas con agua bidestilada.

Las soluciones estándares de Fe(III) y Ti(IV) fueron preparadas a partir de hierro (99%) y titanio metálico (> 98%). La solución de titanio fue estandarizada²⁾.

El detector utilizado en la configuración FIA fue un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 (en modo %T vs tiempo), utilizando una celda de flujo Hellma 178.010-OS.

Para la configuración FIA se utilizó una bomba peristáltica de cuatro canales Ismatec, una válvula de inyección Rheodyne 5041, una microválvula selectora de tres vías de Teflon, un mezclador tipo-Y Teflon-PTFE Fittings, dos microcolumnas (0.4 cm d.i.) de vidrio y una cámara de mezcla adaptadas en el laboratorio y un agitador Thermolyne Cimarec 2.

Diseño de la configuración y procedimiento

La configuración FIA utilizada para la determinación de hierro y titanio se puede observar en la Figura 1. La muestra (50 µl) que contiene a ambos analitos es inyectada en una corriente portadora de HCl 0.1 N, la cual circula con una velocidad de flujo (q_1) de 2.22 ml/min. Posteriormente esta corriente alcanza la válvula de selección que le permite el paso a través de una de las columnas

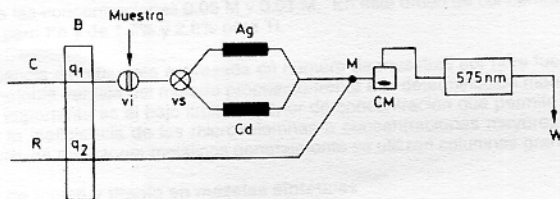


FIG. 1. Configuración FIA para la determinación de hierro y titanio. B: bomba peristáltica, C: corriente portadora (HCl 0.1 N), R: reactivo (permanganato de potasio 0.008 N), q_1 : velocidad de flujo, vi: válvula de inyección, vs: válvula de selección, Ag y Cd: microcolumnas reductoras de plata y cadmio, M: punto de confluencia, CM: cámara de mezcla, y w: desecho.

reductoras (posición 1, cadmio; posición 2, plata). Una vez que se ha producido la reducción de el(los analito(s)), la corriente portadora confluye en M con una solución de permanganato de potasio 0.008 M (sin estandarizar) a una velocidad de flujo (q_2) de 1.48 ml/min. La muestra es mezclada y reacciona con el permanganato en la cámara de mezcla (1.5 ml), produciéndose la decoloración de este reactivo que es medida en forma continua a 575 nm en un detector espectrofotométrico.

RESULTADOS Y DISCUSION

En general, en las valoraciones FIA^{9,10)} se prefiere introducir una cámara de mezcla que reemplaza al reactor convencional en una configuración en continuo y medir el ancho de la señal, en vez de su altura. Esto se debe a que los métodos volumétricos se basan en el consumo del reactivo agregado en la celda de reacción hasta que se alcanza el punto de equivalencia. En el presente caso, con el propósito de maximizar la frecuencia de muestreo, se estudió la posibilidad de trabajar sin la cámara de mezcla y medir la altura de las señales típicas obtenidas en FIA. Las alturas de los picos para ambas especies correlacionan directamente con las concentraciones. Sin embargo, bajo estas condiciones, la recuperación de los analitos en mezclas se produce con errores sobre el 30%. En este sentido, se prefirió trabajar con cámara de mezcla utilizando la configuración de la figura 1, aún cuando la frecuencia de muestreo disminuye.

En las condiciones hidrodinámicas establecidas en el procedimiento, la señal analítica dependerá de la posición de la válvula selectora. En la figura 2, se pueden apreciar las señales obtenidas. Si la válvula de selección está en la posición 1, la muestra atravesará la columna reductora de cadmio, produciéndose la reducción de ambos analitos a Fe(II) y Ti(III), los cuales serán

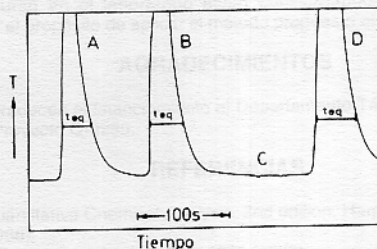


FIG. 2. Señales obtenidas dependiendo del analito y de la microcolumna seleccionada. (A) y (B): inyección de solución de hierro por la columna de plata y cadmio, respectivamente, (C) y (D) inyección de solución de titanio por la columna de plata y cadmio, respectivamente. t_{eq} = tiempo de equivalencia.

reoxidados con el permanganato, dando una señal (% de transmitancia vs tiempo) cuyo ancho, tiempo de equivalencia (t_{eq}), es proporcional al logaritmo de la concentración de ambos analitos^{9,10}. Por el contrario, si la muestra se hace pasar por la columna de plata (posición 2), solamente será reducido el hierro produciéndose una señal, t_{eq} , proporcional a este analito. Una vez obtenidos los t_{eq} de las señales producidas entre dos inyecciones sucesivas (una por cada columna), y por referencia a las curvas de calibración, se obtiene la concentración de titanio en la muestra.

Estudio de las variables

Este estudio se realizó con el fin de encontrar las condiciones óptimas para la determinación de las especies. Las variables químicas y del sistema de flujo fueron optimizadas por el método univariable. Los valores óptimos y los rangos en que las variables fueron estudiadas aparecen en la Tabla I.

TABLA I. Estudio de variables involucradas en el método.

Variable	Rango estudiado	Valor óptimo
QUIMICAS		
HCl, M	0.05 - 1.0	0.1
KMnO ₄ , N	0.001 - 0.02	0.008
FIA		
Velocidad de flujo		
HCl, ml/min	0.53 - 2.80	2.22
Velocidad de flujo		
KMnO ₄ , ml/min	0.53 - 2.80	1.48
Volumen de inyección, μ l	300 - 30	50
Longitud columna Cd, cm	10 - 3.0	4.5
Longitud columna Ag, cm	10 - 3.0	10
Longitud de onda, nm	400 - 600	575

La concentración de permanganato de potasio máxima que se puede utilizar sin sobrepasar la capacidad del detector, es 0.010 N. Se escogió una concentración 0.008 N, la cual produce una línea base muy estable con una absorbancia de 1.9. Es importante destacar que, contrariamente a la permanganometría clásica manual, en el método propuesto no fue necesaria la estandarización del permanganato pues la determinación se basa en la construcción de curvas de calibración.

La presencia de HCl en la corriente portadora fue estrictamente necesaria para aumentar el poder reductor de la microcolumna de plata y así lograr la reducción de Fe(III). La oxidación de cloruro por el permanganato no altera en absoluto las señales analíticas ni la estabilidad de la línea

base, pues ésta ocurre de forma continua, de manera que la cantidad de cloruro oxidado es siempre constante. Una concentración de HCl 0.1 N fue seleccionada.

Con respecto a la configuración FIA, la longitud de las microcolumnas reductoras fue la variable clave en la eficiencia analítica del método. Para la reducción de ambos analitos en la columna de cadmio, fue suficiente una columna de 4-5 cm de longitud x 0.4 cm de diámetro interno (20 mesh de tamaño de partícula). Esta columna fue eficiente en rangos de concentración entre 0.001 a 0.5 M de ambos analitos. Después de 50 inyecciones sucesivas de una solución de hierro 0.1 M, la señal decae en un 2%. Para la columna de plata se utilizó una longitud de 10 cm x 0.4 cm de diámetro interno, ya que para longitudes inferiores la señal no era lineal con el log[Fe], para concentraciones mayores de 0.05 M. En estas condiciones, la columna de plata funciona hasta una concentración superior a 0.1 M de hierro, y después de 20 inyecciones al nivel 0.1 M la eficiencia de esta columna decae al 5%. Tomando esto en consideración, al trabajar en muestras concentradas, esta columna decae al 5%. Cercano al nivel 0.1 M, el sistema se debe recalibrar con un estándar, después de 10 inyecciones, lo cual es fácil y rápido de implementar en un sistema automático. La eficiencia inicial de esta columna de plata se puede restablecer haciendo pasar a través de ella una solución de amoníaco 4 M, durante 1 min.

Propiedades analíticas del método

En las condiciones óptimas establecidas en la Tabla I, se inyectaron en la configuración FIA una serie de estándares de Fe y Ti en el rango de concentración 0.001 - 0.5 M. La curva de calibración fue lineal en el rango 0.01 - 0.5 M y 0.008 - 0.5 M para hierro y titanio, respectivamente. Las rectas de regresión obtenidas graficando los anchos de las señales versus el logaritmo de la concentración de cada analito fueron las siguientes:

$$\begin{array}{lll}
 t_{eq} = 15.70 \log[Fe] + 32.38 & (r = 0.998) & \text{(Columna de Cd)} \\
 t_{eq} = 16.67 \log[Ti] + 37.17 & (r = 0.997) & \text{(Columna de Cd)} \\
 t_{eq} = 10.40 \log[Fe] + 23.18 & (r = 0.998) & \text{(Columna de Ag)}
 \end{array}$$

El límite de detección (calculado a $t_{eq} = 0$) fue de 0.0087 M para Fe y 0.0059 M, para Ti. La repetibilidad del método expresada como desviación estándar relativa (DER) fue calculada para cada analito ($n = 11$) a las concentraciones 0.05 M y 0.01 M. En este orden de concentraciones la DER fue de 1.5% y 2.3% para Fe y de 1.7% y 2.8% para Ti.

La frecuencia de muestreo expresada en número de muestras por hora fue de 30 h⁻¹, lo cual constituye una notable ventaja del método propuesto frente a la determinación manual. Sin embargo, una desventaja importante es el bajo límite superior de concentración que permite el método, lo cual se produce por la ineficiencia de las microcolumnas a concentraciones mayores. En los métodos manuales que utilizan reductores metálicos generalmente se utilizan columnas grandes.

Determinación de hierro y titanio en mezclas sintéticas

El método propuesto se ha aplicado a la determinación de ambos analitos en varias muestras sintéticas que contienen diferentes proporciones relativas de ellos. La Tabla II resume los resultados obtenidos los cuales fueron comparados con aquellos obtenidos por el método permanganométrico clásico manual¹⁾. Como se puede apreciar, la exactitud y precisión del método manual es levemente

TABLA II. Determinación de hierro y titanio en mezclas sintéticas.

Agregado/mM		Encontrado/mM (DER/%)			
		Método FIA*		Método clásico*	
Fe	Ti	Fe	Ti	Fe	Ti
50.0	10.0	53.0	11.0	51.0	9.8
		(1.2)	(2.3)	(1.0)	(1.9)
12.5	10.0	12.0	10.9	12.5	10.3
		(2.0)	(2.5)	(2.0)	(1.8)
25.0	15.0	24.0	14.6	24.5	14.8
		(2.3)	(1.9)	(2.3)	(1.3)
10.0	10.0	9.1	10.9	10.9	10.6
		(3.0)	(3.2)	(2.5)	(2.9)
100.0	20.0	103.6	19.0	99.0	20.3
		(2.9)	(2.6)	(1.8)	(1.5)
50.0	15.0	52.3	16.0	49.0	15.5
		(1.7)	(2.0)	(1.0)	(1.7)

*Promedio de cuatro determinaciones

superior. Sin embargo, la principal ventaja de la metodología propuesta es la incomparable rapidez, considerando que el método manual requiere de al menos 40 min por muestra (además de la estandarización del permanganato) y su contraparte FIA en 40 min procesa 20 muestras. La desventaja comparativa del método FIA es que no puede operar a concentraciones mayores que 0.1 M y la muestra debe diluirse a una concentración inferior.

Trabajos en curso en el laboratorio están considerando estudios de interferencias de diferentes matrices con el propósito de aplicar el método propuesto en muestras reales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento al Departamento Técnico de Investigación DTI de la Universidad de Chile, Proyecto Q-3285.

REFERENCIAS

1. G.H. Ayres. *Quantitative Chemical Analysis*, 2nd edition, Harper & Row Publishers, New York, pp. 400-401 (1968).
2. T. Mochizuki y R. Kuroda. *Analyst*, **107**, 1255 (1982).
3. F. Lazaro, M.D. Luque de Castro y M. Valcárcel. *Anal. Lett.*, **18A**, 1209 (1985).
4. J. Mortatti, F.J. Krug, L.C.R. Passenda, E.A.G. Zagatto y S. Storgaard Jorgensen. *Analyst*, **107**, 659 (1982).
5. S.J. Chalk y J.F. Tyson. *Anal. Chem.*, **66**, 660 (1994).
6. S. Hirata, Y. Umezaki y M. Ikeda. *Anal. Chem.*, **58**, 2602 (1986).
7. A.A. Alwarthan y A. Townshend. *Anal. Chim. Acta*, **196**, 135 (1987).
8. S. Kozuka, K. Saito, K. Oguma y R. Kuroda. *Analyst*, **115**, 431 (1990).
9. J. Ruzicka y E.H. Hansen. *Flow Injection Analysis*, Wiley & Sons, New York, pp. 90-97 (1981).
10. J. Ruzicka y E.H. Hansen. *J. Chem. Ed.*, **56**, 677 (1979).