

CINETICA DIFERENCIAL DE COBRE Y ZINC CON ZINCON EN UN SISTEMA FIA/FLUJO INTERRUMPIDO. DETERMINACION DE COBRE Y ZINC EN LATONES

PABLO RICHTER¹, M. INES TORAL¹, A. EUGENIA TAPIA²,
CLAUDIA UBILLA¹ Y MAURICIO BUNSTER¹

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago, Chile.

²Escuela de Tecnología, Universidad Tecnológica Metropolitana, Casilla 9845, Santiago, Chile.

RESUMEN

Se propone un método de análisis por inyección en flujo (FIA) con flujo interrumpido para la determinación simultánea de cobre y zinc. El método se basa en las diferentes velocidades en que se produce la reacción entre los analitos y el reactivo zincon a pH 9. Se optimizó el sistema de flujo de manera que cuando la muestra inyectada alcanza el detector (612 nm), sólo la reacción de zinc se ha producido cuantitativamente. En este instante (t_1), el flujo se detiene, obteniéndose una señal proporcional a la concentración de ambos analitos. La señal continúa incrementando producto de la evolución de la reacción de cobre y en el instante (t_2), cuando la reacción se completa, el flujo se restablece. Medidas de absorbancia en ambos instantes de tiempo, permite resolver un sistema de ecuaciones para determinar el contenido de cada especie en la muestra. El método presenta un buen nivel de propiedades analíticas y resultó ser aplicable en el análisis de latón.

SUMMARY

A flow injection analysis (FIA)/stopped flow method is proposed for the simultaneous determination of copper and zinc. The method is based in the difference in the reaction rates between the analytes and the reagent zincon at pH 9. The flow injection analysis (FIA) manifold was optimized in order that when the injected sample reaches the detector (612 nm), only the zinc reaction is produced quantitatively. In this instant (t_1), the flow is halted in which a signal proportionally to both analytes is obtained. The subsequent increment of the signal is due to the evolution of the copper reaction and at the time (t_2) when the reaction is completed the flow is re-established. Absorbance measurements at both times allow to solve an equation system for the determination of each species in the sample. The method presents a good level of analytical features and it was applicable to the analysis of brass.

INTRODUCCION

Entre los numerosos aspectos que marcan una diferencia entre la química analítica clásica y su situación contemporánea se encuentran los métodos cinéticos de análisis, los cuales tienen la ventaja por sobre los métodos basados en el equilibrio, en que es posible determinar más de una especie. Los métodos de cinética diferencial se basan en la diferente velocidad de reacción, a la cual dos o más especies reaccionan con un reactivo común. Comparado con los métodos catalíticos, los cuales son aplicables a la determinación de analitos a niveles de trazas, los de cinética diferencial usualmente no son tan sensibles. Sin embargo, ellos permiten la determinación de dos o más especies sin la necesidad de separaciones previas.

El análisis por inyección en flujo (FIA) tiene la ventaja técnica, por sobre las metodologías manuales, de permitir el desarrollo de este tipo de métodos, mediante el diseño de configuraciones de flujo apropiadas. Las configuraciones FIA normalmente utilizadas para estos propósitos, hacen uso de sistemas de doble válvula de inyección en serie¹⁾ y en paralelo²⁾, doble celda de flujo alineadas en el mismo paso óptico³⁾, doble reactor con diferentes características geométricas⁴⁾, uso de dos detectores en serie o en paralelo^{5,6)} y de sistemas de flujo interrumpido^{7,8)}. Estos últimos sistemas tienen aplicabilidad en reacciones con vidas medias en el rango de los 5 s a 10 min y, además de

permitir una discriminación cinética entre los componentes que se analizan, pueden además minimizar las señales y ruido de fondo, incrementando la sensibilidad. Alternativamente, los sistemas FIA/flujo interrumpido se han utilizado como modelo en determinaciones simultáneas^{9,10} y enzimáticas^{11,12}.

En el presente trabajo, se propone un método FIA/flujo interrumpido para la determinación fotométrica de cobre y zinc utilizando zincón como reactivo derivatizador. Las diferentes velocidades con que cada analito reacciona con zincón, hace posible la determinación simultánea de ambos. El sistema FIA utilizado es simplemente una configuración de dos canales. La muestra es inyectada en un sistema tampónico a pH 9 y posteriormente confluye con el reactivo zincón. Cuando la zona de muestra alcanza el detector fotométrico, el zinc ha reaccionado cuantitativamente, sin embargo, el cobre aún no ha completado su reacción. Al detener el flujo en este instante, el incremento posterior de la señal sólo es producto de la presencia de cobre en la muestra. De esta forma haciendo uso de un sistema de ecuaciones adecuado (medidas de absorbancia en dos instantes de tiempo diferente), es posible determinar la concentración de ambos analitos en la muestra.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Las soluciones utilizadas fueron las siguientes: estándar de cobre de 1000 µg/ml, estándar de zinc de 1000 µg/ml, 2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfoformacilbenzol (zincón) 0,065 M en NaOH 0,01 M, sistema tampónico Clark y Lubs (borato de sodio + KCl + NaOH) pH 9,0. Todos los reactivos utilizados fueron Merck p.a. El agua utilizada fue destilada y desionizada.

Aparatos e instrumentos

El detector utilizado fue un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 (en modo absorbancia vs tiempo), utilizando una celda de flujo Hellma 178.010-OS. Para la configuración FIA se utilizó una bomba peristáltica Ismatec MS-Fixo, una válvula de inyección Rheodyne 5041, un punto de confluencia tipo-Y Teflon-PTFE Fittings y tubos de teflon de 0,5 mm de diámetro interno.

Procedimiento

Un esquema general de la configuración FIA utilizada se muestra en la Figura 1. Un volumen de 50 µl de muestra fue insertado en una corriente portadora de tampón Clark y Lubs pH 9,0, a una velocidad de flujo de 1,5 ml/min, posteriormente esta corriente confluye con el reactivo derivatizador zincón en un punto de mezcla, donde comienzan las reacciones de formación de los complejos Cu- y Zn-zincón. La mezcla de reacción es transportada a una velocidad de flujo de 3,0 ml/min hasta el detector a través de un reactor de 12 cm. Bajo estas condiciones, cuando el centro de la zona de muestra alcanza el detector (monitoreo a 612 nm), solamente la reacción de zinc se ha producido cuantitativamente y el cobre continúa reaccionando. En este instante (t_1) se detiene el flujo, originándose una señal analítica base que es función de la concentración de ambos analitos, por el contrario, el incremento posterior de absorbancia (t_2) es debido solamente a la presencia de cobre. Medidas de absorbancia a t_1 y t_2 permiten el cálculo de la concentración de cada especie en la muestra.

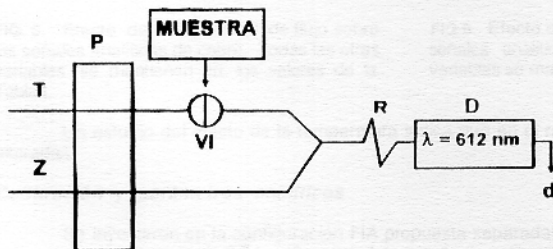


FIG. 1. Configuración FIA para el método propuesto. P: bomba peristáltica, T: solución tampón Clark-Lubs pH 9, Z: zincón, VI: válvula de inyección, R: reactor, D: detector, d: desecho.

RESULTADOS Y DISCUSION

El zincón es un conocido reactivo cromogénico que se ha utilizado para la determinación espectrofotométrica manual de cobre y zinc¹³⁻¹⁵ en aguas. La Figura 2, muestra las señales analíticas que se producen para cada analito, al implementar estas reacciones analíticas en el sistema de flujo propuesto de la Figura 1. Como se puede apreciar, al detener el flujo, la reacción de zinc se ha producido cuantitativamente y para cobre la señal continúa incrementando, producto del desarrollo de la reacción, hasta que ésta se completa. Mediciones de absorbancia a diferentes tiempos (t_1 y t_2) permiten determinar la concentración de cada especie en mezclas.

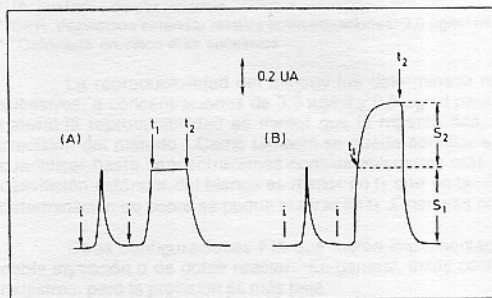


FIG. 2. Señales analíticas obtenidas para (A) zinc y (B) cobre. i : instante en que se inyecta la muestra, t_1 y t_2 zonas de medida. Para detalles ver el texto.

Se optimizaron todas las variables (químicas y del sistema de flujo), que tienen influencia en las señales de cada analito. La Tabla I muestra los valores óptimos para cada variable y los rangos en que se estudiaron. Se consideró como situación óptima para la resolución de mezclas, que el zinc haya completado su reacción en t_1 , y cobre presente una relación de señales S_1/S_2 cercana a 1. Dentro de las variables químicas, las más críticas fueron el pH y la concentración de zincón. Tal como ha sido previamente informado¹³, se observó que el rango de pH óptimo para ambas reacciones se encuentra entre 8,5 y 9,5. Por debajo y por sobre estos valores, las señales de ambas especies comienzan a decaer, siendo más marcado el decrecimiento para el zinc. El efecto de la concentración de zincón se observa en la Figura 3 para cobre. Un incremento en la concentración de este reactivo incrementa la velocidad de la reacción y consecuentemente se favorece S_1 a expensas de S_2 . A concentraciones de zincón menores que 0,1 mM, comienza a ser apreciable un incremento de la señal para zinc después de la interrupción del flujo. Una concentración de 0,20 mM fue seleccionada. Un aumento en la concentración del sistema tampónico sensibiliza levemente las señales analíticas de ambos analitos, probablemente por la participación de los iones borato en los complejos coloreados.

TABLA I. Estudio de variables.

Variable	Rango estudiado	Valor óptimo
Químicas		
Tampón, M	0,025 - 0,125	0,05
pH	6,5 - 11	9,0
Zincón, mM	0,094 - 0,56	0,14
FIA		
Volumen de inyección, μ l	30 - 130	50
Longitud del Reactor (R), cm	10 - 40	12
Velocidad de flujo, ml/min	1,0 - 4,3	3,0
Espectral		
Longitud de onda, nm	400 - 700	612

Con respecto a las variables FIA, la longitud del reactor y la velocidad de flujo alteran marcadamente las señales de cobre (Figuras 4 y 5, respectivamente), ya que estas variables permiten controlar la extensión en que se encuentran las reacciones en el instante de la detección. A medida que disminuye la longitud del reactor e incrementa la velocidad de flujo, las reacciones disminuyen su extensión en el instante que se detecta la señal, y consecuentemente es posible modular la razón

S_1/S_2 para el cobre. Un reactor de 12 cm y una velocidad de flujo de 3,0 ml/min fueron seleccionadas como óptimas, lo cual permite que la reacción de zinc se complete y la razón S_1/S_2 sea cercana a 1 para cobre. El efecto del volumen de inyección sobre las señales de cobre se muestra en la Figura 6. La señal S_1 aumenta al incrementar el volumen de inyección, de la forma característica en que se sensibiliza un sistema FIA con esta variable. Volúmenes de muestra mayores que 70 μl , sin embargo, producen un decrecimiento en S_2 , lo cual se puede explicar por el mayor tiempo de residencia que experimenta el centro de la zona de muestra, en estas condiciones.

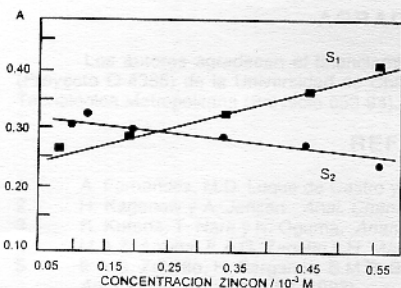


FIG. 3. Efecto de la concentración de zinc sobre las señales analíticas de cobre. Todas las otras variables se mantienen en los valores de la Tabla I.

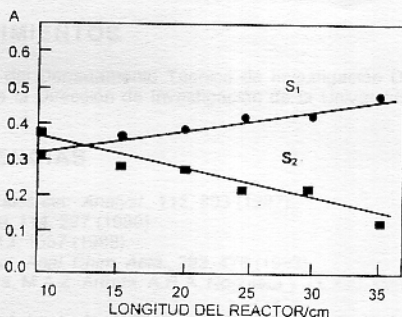


FIG. 4. Efecto de la longitud del reactor R sobre las señales analíticas de cobre. Todas las otras variables se mantienen en los valores de la Tabla I.

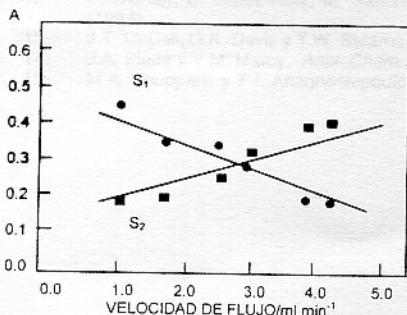


FIG. 5. Efecto de la velocidad de flujo sobre las señales analíticas de cobre. Todas las otras variables se mantienen en los valores de la Tabla I.

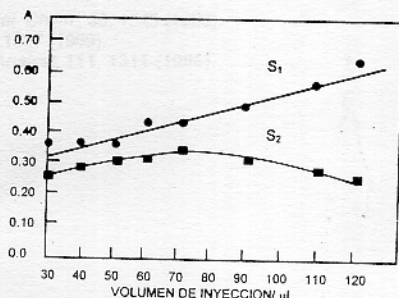


FIG. 6. Efecto del volumen de inyección sobre las señales analíticas de cobre. Todas las otras variables se mantienen en los valores de la Tabla I.

Un estudio del efecto de la temperatura indica que en el rango 15-30°C, las señales no son alteradas.

Calibración y parámetros analíticos

Se inyectaron en la configuración FIA propuesta separadamente una serie de estándares de cobre y zinc en el rango de 0,01 a 10 $\mu\text{g/ml}$. Las curvas de calibración obtenidas por el método de los mínimos cuadrados aparecen en la Tabla II, conjuntamente con el rango de determinación, reproducibilidad, repetibilidad, límite de detección y frecuencia de muestreo. Estos parámetros no se alteran cuando se encuentra una especie en presencia de la otra, dentro de los rangos de determinación.

TABLA II. Caracterización analítica.

Parámetros	Zinc	Cobre	
	t ₁	t ₁	t ₂
Rango de determinación, µg/ml	0,03 - 5,0	0,05 - 5,0	0,53 - 5,0
Intercepto, UA*	0,030	0,013	0,020
Pendiente, UA/ppm	0,0592	0,0483	0,0429
Coefficiente de correlación	0,999	0,996	0,998
Límite de detección, µg/ml	0,010	0,015	0,16
Repetibilidad, (DER%, n=11)**	1,1	1,4	2,5
Reproducibilidad, (DER%, n=5)***	2,9	2,8	3,2
Frecuencia de muestreo, h ⁻¹	110	110	35

*UA: unidades de absorbancia

**DER: desviación estándar relativa (concentraciones: 3,0 µg/ml de Cu y 0,9 µg/ml de Zn)

***Calculada en cinco días sucesivos

La reproducibilidad del método fue determinada realizando mediciones durante cinco días sucesivos, a concentraciones de 3,0 µg/ml y 0,9 µg/ml para cobre y zinc, respectivamente. Como es natural la reproducibilidad es menor que la repetibilidad, sin embargo, ambos indican una buena precisión del método. Como también se puede apreciar en la Tabla II, el zinc se puede detectar y cuantificar hasta concentraciones considerablemente más bajas que cobre. Esto se debe a que la desviación estándar del blanco es menor en t₁ que en t₂. Teniendo este efecto en consideración, la determinación de cobre se podría realizar en t₁ a menores niveles en ausencia de zinc.

Otras configuraciones FIA que fueron implementadas se basaron en el uso de sistemas de doble inyección o de doble reactor. En general, estas configuraciones incrementan la frecuencia de muestreo, pero la precisión es más baja.

Debido a que el método propuesto está destinado principalmente a la aplicación en aleaciones, se estudió el efecto de interferencia de ciertos iones, que usualmente están asociados a cobre y zinc en este tipo de muestras. Para una concentración de cobre y zinc al nivel de 1 µg/ml, los límites de tolerancia (considerando como máximo un 5% de error) fueron para Fe, Mn, Al 2 µg/ml, y para Pb, Cr, Sn 1 µg/ml. Estas especies generalmente se encuentran en niveles bastante más bajos en latones que los analitos en estudio, por lo tanto se puede considerar que la selectividad del método es lo suficientemente alta para este tipo de aplicación.

Determinación de cobre y zinc en muestras sintéticas

Se prepararon diferentes muestras sintéticas conteniendo cantidades variables de cobre y zinc. La recuperación de cada una de las especies en las muestras aparece en la Tabla III, indicando que es posible y con buena exactitud resolver mezclas de ambos componentes.

TABLA III. Resolución de muestras sintéticas de cobre y zinc.

Agregado (µg/ml)		Encontrado* (µg/ml)		Error %	
Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
2,00	1,00	1,98	0,98	-1,00	-2,00
3,00	2,50	3,11	2,55	1,04	2,00
2,50	4,00	2,41	4,10	-3,60	2,50
5,00	5,00	4,97	5,06	-0,60	1,20
4,50	1,50	4,56	1,45	1,33	-3,33

*Promedio de 5 determinaciones

Determinación de cobre y zinc en una muestra de latón

Para probar la aplicabilidad del método en muestras reales, se trabajó con una muestra de latón cuyos constituyentes y porcentajes en peso son los siguientes: Sn 0,01%, Pb 2,4%, Zn 39,3%, Cu 58,2% y Fe 0,07%. Seis porciones de alrededor de 7 mg de muestra fueron exactamente pesadas (± 0,01 mg) y disueltas en ácido nítrico 1:3 y aforadas a 1000 ml con agua.

Los porcentajes en peso determinados de cobre y zinc fueron de 57,9 ± 0,8% y 40,1 ± 0,5%, respectivamente. Los resultados fueron además consistentes con los obtenidos por absorción atómica.

CONCLUSIONES

La diferente velocidad de reacción entre cobre y zinc con un reactivo en común como el zincón, ha permitido el desarrollo del presente método cinético diferencial. La aplicabilidad del análisis por inyección en flujo a este tipo de determinaciones, una vez más ha quedado demostrada. El método presenta un excelente nivel de propiedades analíticas y es aplicable a la determinación simultánea de ambas especies en aleaciones. Comparado con las metodologías manuales que se basan en la misma reacción analítica, el método presenta claras ventajas en términos de capacidad de automatización, rapidez, precisión y exactitud.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento del Departamento Técnico de Investigación DTI (Proyecto Q-4385) de la Universidad de Chile y a la Dirección de Investigación de la Universidad Tecnológica Metropolitana (Proyecto 053-94).

REFERENCIAS

1. A. Fernández, M.D. Luque de Castro y M. Valcárcel. *Analyst.*, **112**, 803 (1987).
2. H. Kagenow y A. Jensen. *Anal. Chem. Acta*, **114**, 227 (1980).
3. R. Kuroda, T. Nara y K. Oguma. *Analyst*, **113**, 1557 (1988).
4. M.A.Z. Arruda, E.A.G. Zagatto y N. Maniasso. *Anal. Chim. Acta.*, **283**, 476 (1993).
5. E.A.G. Zagatto, H. Bergamin, S.M.B. Brienza, M.A.Z. Arruda, A.R.A. Nogueira y J.L.F.C. Lima. *Anal. Chim. Acta*, **261**, 59 (1992).
6. A. Fernández, M.D. Luque de Castro y M. Valcárcel. *Anal. Chem.*, **56**, 1146 (1984).
7. G.D. Christian y J. Ruzicka. *Anal. Chim. Acta*, **261**, 11 (1992).
8. H. Kagenow y A. Jensen. *Anal. Chim. Acta*, **145**, 125 (1983).
9. F. Lázaro, M.D. Luque de Castro y M. Valcárcel. *Anal. Chem.*, **59**, 950 (1987).
10. P. Richter, M.I. Toral y P. Hernández. *Anal. Lett.* (1996) en prensa.
11. K. Matsumoto, J. Baeza y H.A. Mottola. *Anal. Chem.*, **65**, 636 (1993).
12. P. Richter, B. López-Ruiz, M. Sánchez-Cabezudo y H.A. Mottola. *Anal. Chem.*, **68**, 1701 (1996).
13. J.T. McCall, G.K. Davis y T.W. Stearns. *Anal. Chem.*, **30**, 1345 (1958).
14. J.A. Platte y V.M. Marcy. *Anal. Chem.*, **31**, 1227 (1959).
15. M.A. Koupparis y P.I. Anagnostopoulou. *Analyst*, **111**, 1311 (1986).