

SISTEMA DE EXTRACCION LIQUIDO-LIQUIDO EN CONTINUO CON SEPARADOR DE FASES TIPO SANDWICH PARA LA DETERMINACION DE COBRE AL ESTADO DEL COMPLEJO COBRE(I)-BATOCUPROINA

PABLO RICHTER*, M. INES TORAL Y ROBERTO MANRIQUEZ

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

RESUMEN

En este trabajo se propone un método para determinar cobre a bajos niveles de concentración empleando una configuración de flujo continuo que permite la automatización de la etapa de extracción líquido-líquido, mediante la cual el cobre es extraído en un solvente orgánico como el complejo coloreado Cu(I)-batocuproina-contraión. La configuración además contiene un separador de fases de membrana tipo "sandwich" que permite, posteriormente al proceso de extracción, dejar libre a la fase orgánica de fase acuosa y de esta forma llevar a cabo en transiente la lectura de absorbancia a 478 nm, sin interferencia de fase acuosa.

Manteniendo cada una de las variables químicas e hidrodinámicas del método en su condición seleccionada, se encontró un rango lineal para la determinación de cobre desde 64,5 ng/mL hasta 4000 ng/mL, con un límite de detección de 19,3 ng/mL. La repetibilidad del método para concentraciones de 200 y 1000 ng/mL, expresada como coeficiente de variación, fue de 3,77% y 1,08%, respectivamente. La frecuencia de muestreo fue de 22 h⁻¹. La exactitud del método fue evaluada utilizando el material de referencia certificado de elementos metálicos en aguas GBW 08607, obteniéndose un error relativo al valor certificado de + 2,9%.

PALABRAS CLAVES: Extracción líquido-líquido en continuo, separador tipo sandwich, determinación de cobre, análisis por inyección en flujo, aguas.

SUMMARY

In this work a method for determination of copper at low concentration levels is proposed by using a continuous flow manifold in which the liquid-liquid extraction step for extracting the copper from the aqueous matrix is automated. The analyte is transferred into 1,2 dichloroethane as the colored complex Cu(I)-bathocuproine-counter ion. The manifold also contains a sandwich type membrane separator which is used after the extraction process. This phase separator provides the channel of the outlet organic stream free of aqueous phase, thus avoiding the interference with the transiently detection process at 478 nm.

By keeping the chemical and hydrodynamic variables of the method in the optimal condition, it was found that copper can be determined from 64.5 ng/mL to 4000 ng/mL, with a detection limit of 19.3 ng/mL. The repeatability of the method for

*A quien debe dirigirse la correspondencia.

concentrations of 200 and 1000 ng/mL, expressed as variation coefficient, were of 3.77% and 1.08%, respectively. The sampling rate was 22 h⁻¹. The accuracy of the method was tested by using the certified reference material for elements in waters GBW 08607. The relative error between the found and the certified value was + 2.9%.

KEY WORDS: Continuous liquid-liquid extraction, sandwich type phase separator, copper determination, flow injection analysis, water.

INTRODUCCION

Una de las alternativas más versátiles en el contexto del desarrollo de sistemas automáticos analíticos para el trabajo con soluciones líquidas, la constituye el análisis por inyección en flujo (FIA). Es sabido que esta modalidad es muy flexible y de bajo costo y permite la implementación de diferentes operaciones involucradas en un proceso analítico. Por otra parte, este tipo de sistema presenta la ventaja de ser compatible con diferentes sistemas de detección.

Teniendo en cuenta estas características, se estima que una de las formas más fiables de automatizar un proceso químico analítico de extracción líquido-líquido, es utilizando una configuración de flujo continuo, en la que se produzca la interacción directa de las fases acuosa y orgánica, para llevar a cabo la transferencia del compuesto de interés (analito o interferente) desde una de ellas a la otra. Además de esto, el sistema debe incluir como parte esencial un mecanismo eficiente de separación de las fases, de manera que al menos la fase donde se va llevar a cabo la detección quede completamente libre de la otra y, de esta forma, no se produzcan interferencias por una separación incompleta.

Se han descrito en la literatura alternativas de separadores de fases en sistemas continuos. Los separadores basados en diferencia de densidad tratan de simular un embudo de separación, pues en ellos la idea es establecer una sola interfase como resultado de las diferencias en densidades. El flujo de la fase más pesada sale de una minicámara por su parte inferior, mientras que el de la fase liviana lo hace por la parte superior o lateral¹⁻³. Debido a problemas de reproducibilidad y a la elevada dispersión que se produce en este tipo de separadores, es que su aplicabilidad analítica es limitada⁴.

Por otra parte, separadores de membrana de diferentes formas han sido descritos en la literatura^{4,6}. Se ha demostrado que en general estos tienen mejor eficiencia en la etapa de separación de fases (90-95%), pueden usarse en rangos amplios de caudales, lo cual indica una mayor capacidad de preconcentración y, adicionalmente, la dispersión que sufre la muestra dentro del sistema es menor.

Recientemente, los autores diseñaron un sistema analítico FIA que incluye un proceso de separación en continuo utilizando fibras huecas (hollow fibers) de PTFE⁶ como membrana separadora de fases. Estas fibras huecas han sido previamente utilizadas en sistemas de extracción en la industria minera, no obstante su aplicación analítica ha sido poco explotada.

El presente trabajo se refiere al diseño y optimización y aplicación de un sistema FIA de extracción/preconcentración continua para la determinación de cobre. Este analito fue seleccionado por ser un parámetro de gran importancia en nuestro país, particularmente en el área medio ambiental, y por lo tanto es de importancia el desarrollo de métodos analíticos alternativos de bajo costo que permitan la determinación de cobre de manera fiable. En este sistema FIA se utiliza un sistema de separación de fases de membrana tipo "sandwich". El cobre forma un complejo ternario con la batocuroina (2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantroлина), en presencia de hidroxilamina y perclorato de sodio. Este compuesto puede ser extraído desde la fase acuosa utilizando una solución del ligante en 1,2-dicloroetano (DCE). Bajo estas condiciones, utilizando un proceso analítico automatizado de flujo continuo, es posible integrar la reacción química de formación de complejo con la separación líquido-líquido, para finalmente determinar fotométricamente al cobre en la fase orgánica.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y las soluciones preparadas con agua de 18,3 M Ω -cm proveniente de un sistema NaNOpure ultrapure Barnstead. Las soluciones estándares de cobre fueron preparadas a partir de un Titrisol de 1000 ppm. Una solución 1 x 10⁻³ M de batocuproina fue preparada en DCE. Una solución tampón/reductora conteniendo un sistema tampón Britton-Robinson (pH = 10) y clorhidrato de hidroxilamina (1%) fue preparada diariamente. Una solución de perclorato de sodio 1 M fue usada como corriente portadora y para proveer el contraíón.

Aparatos e instrumentos

Las lecturas de absorbancia fueron realizadas en continuo en la fase orgánica a 478 nm, utilizando un espectrofotómetro Turner Modelo 390, equipado con una celda de flujo Hellma 178.010-OS y conectado a un registrador Perkin Elmer R-50. Un pH-metro digital Orion Research modelo 701 fue usado para las medidas de pH.

Para la configuración FIA fueron utilizadas dos bombas peristálticas de cuatro canales Ismatec, una válvula de inyección Rheodyne (modelo 5041) con un volumen interno de 600 μ L, dos botellas de desplazamiento para hacer fluir el DCE, tubos de teflón de 0,56 mm de diámetro interno, dos conectores de teflón de tres vías, y el separador de membrana. El separador el cual se esquematiza en la Figura 1 consiste en un bloque de teflón tipo "sandwich" que contiene dos entradas de flujo estándares (una para la fase segmentada y otra para una corriente de DCE puro) y dos salidas (una para conducir la fase orgánica libre de la acuosa hacia el detector y la otra para el flujo de desecho). La cámara de separación es de aproximadamente 400 μ L. En las entradas y salidas del separador se conectan los tubos de teflón unidos a tornillos de polipropileno por donde son conducidos los flujos de líquidos. Las dos partes del bloque sandwich son presionadas fuertemente para evitar fugas de líquido con una armazón de acero inoxidable sujeta con seis tornillos. Una membrana separadora (IPS silicone treated filter paper) permeable al DCE se introduce dentro de las dos piezas principales del separador.

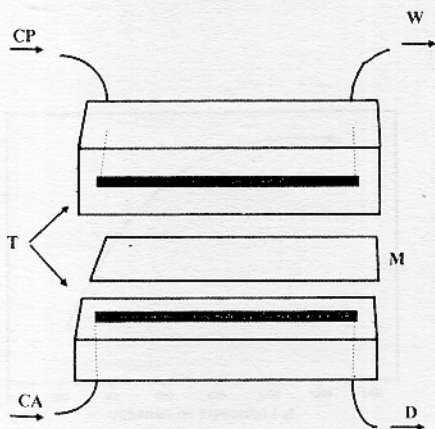


FIG. 1. Esquema del separador de fases tipo "sandwich" conteniendo una membrana separadora IPS silicone treated filter paper; CP, corriente portadora; T, bloques de teflón; CA, corriente aceptora; W, desecho; M, membrana; D hacia el detector.

Configuración FIA y procedimiento

El diagrama esquemático de la configuración FIA propuesta se muestra en la Figura 2. La configuración contiene una válvula de inyección que permite la inserción de 0,6 mL de muestra en una corriente de perclorato de sodio, la cual confluye y se mezcla en L1 (60 cm) con la solución tampón reductora pH 10. Luego, se produce la confluencia con una corriente de fluido que transporta el reactivo batocuproina en DCE (0,8 mL/min). Posteriormente, esta mezcla encuentra el serpentín de extracción (L2 = 200 cm), donde ocurre la extracción y formación, en el DCE, del complejo ternario coloreado Cu(I)-batocuproina-perclorato. Después de este proceso la zona de muestra alcanza el separador de fases, en el cual se encuentra detenida una corriente aceptora de DCE puro y hacia donde se produce la transferencia del complejo formado en la corriente portadora. Después de 90 seg de inyectada la muestra, tiempo suficiente para que la zona de muestra atraviese el separador, se pone en marcha la corriente aceptora para conducir el complejo coloreado hacia el detector. La señal transiente obtenida a 478 nm fue utilizada para calcular la concentración de cobre en la muestra.

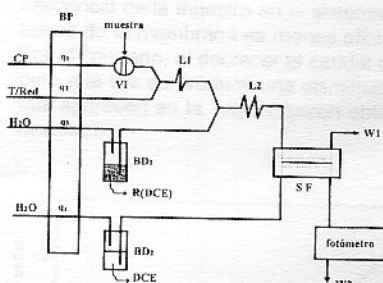


FIG. 2. Configuración FIA utilizada en el método implementado. CP, corriente portadora; T/Red, solución tampón reductora; BP, bomba peristáltica; qn, caudal del canal n; VI, válvula e inyección; BD, botella de desplazamiento, R(DCE) reactivo disuelto en dicloroetano; DCE, dicloroetano; L, reactor; SF, separador de fases; W, desecho.

RESULTADOS Y DISCUSION

El sistema químico utilizado en este trabajo involucra la formación del complejo ternario Cu(I)-batocuproina-X, entre el par iónico Cu(I)-X formado en la fase acuosa, o alternativamente en la interfase y batocuproina, que se encuentra en la fase orgánica. El anión X puede ser perclorato o alguno proveniente del tampón Britton Robinson (acetato, fosfato o borato). La formación previa del par iónico es necesaria para poder transferir al cobre hacia la fase orgánica, donde finalmente se forma el complejo coloreado que se constituye en la base de la determinación analítica. Este mecanismo de extracción, integrado con la reacción analítica, ha sido descrito previamente en sistemas discontinuos o batch^{5,7-9}.

Los sistemas discontinuos manuales basados en el uso de embudos de separación pueden lograr incrementos importantes en la selectividad de un método analítico. Simultáneamente se puede incrementar la sensibilidad alcanzando factores de preconcentración cercanos a 20. No obstante, como todo sistema analítico abierto, los problemas de contaminación están siempre presentes. Por otra parte, es conocido que los sistemas FIA, por ser sistemas analíticos cerrados, no presentan este inconveniente, dando origen a resultados más exactos. Además, la posibilidad que entregan los sistemas FIA de automatizar el proceso físico-químico de reacción/extracción, mejora también la precisión de la metodología.

Todas las variables involucradas en este sistema analítico, ya sean de tipo hidrodinámico, geométrico y químico, fueron optimizadas por el método univariable, tomando como criterio la obtención de máxima sensibilidad y menor tiempo de respuesta. La Tabla I muestra los rangos estudiados para estas variables y el valor óptimo seleccionado para aplicaciones analíticas.

TABLA I. Estudio de variables analíticas.

Variables	Rango estudiado	Valor óptimo
FIA		
Volumen de inyección μL	10-1300	600
Longitud reactor, cm		
L1	20-150	60
L2	20-300	200
Caudal, mL/min		
q1	0,5-2,0	0,8
q2	0,5-2,0	0,5
q3	0,5-2,5	0,8
q4	1,0-4,0	2,8
Longitud separador fases, cm	4,6-10	10
Químicas		
Conc. batocuproin, mM	0,1-1,0	0,8
Conc. NaClO_4 , M	0,01-2,5	1,0
Conc. hidroxilamina, %	0-2,5	1,0
pH	1,0-13	10

Los sistemas analíticos continuos con preconcentración del analito pueden alternativamente ser implementados con inyección de un volumen predefinido de muestra utilizando una válvula de inyección, o bien con la inserción continua de ésta mediante una válvula de selección que permita el paso de muestra a través de la unidad de preconcentración por un tiempo determinado. La primera de estas alternativas fue seleccionada para este trabajo, ya que permite un mejor control y reproducibilidad de la cantidad de muestra que se está analizando. El volumen de inyección se debe seleccionar dependiendo de la concentración del analito en la muestra. Para los estudios de optimización se utilizó un volumen de inyección de 0,6 mL, el cual permite la determinación de cobre entre 64,5 ng/mL y 4000 ng/mL. La sensibilización de la señal al incrementar el volumen de inyección, puede observarse en la Figura 3. En este contexto, si la concentración de cobre en la muestra es muy baja se debe seleccionar un volumen de inyección suficientemente alto para lograr señales analíticas adecuadas que puedan ser fácilmente medibles.

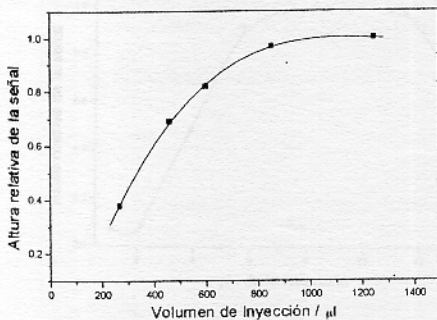


FIG. 3. Efecto del volumen e inyección sobre la señal analítica

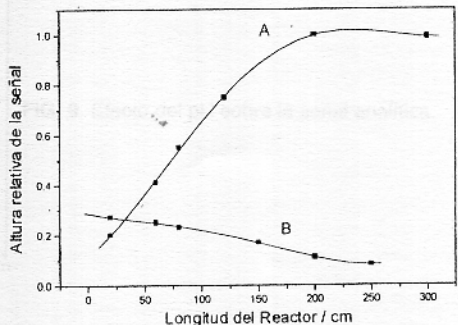


FIG. 4. Efecto de la longitud de los reactores sobre la señal analítica. (A) Corresponde al reactor L2; (B) corresponde al reactor L1.

En relación a la longitud de los reactores, se puede apreciar la Figura 4 que la señal es muy sensible a la longitud L2 y prácticamente insensible a L1. Este efecto se produce debido a que la reducción de Cu(II) por la hidroxilamina es muy rápida, en cambio la reacción de formación del complejo coloreado integrada a la extracción líquido-líquido, requiere de un tiempo considerablemente mayor, y en consecuencia es más eficiente al utilizar reactores de mayor longitud debido a que el tiempo de residencia de la zona de muestra dentro del sistema es mayor. El decrecimiento en la altura de la señal con el incremento a la longitud L1, se debe a dispersión física que experimenta el analito una vez reducido¹⁰.

Por otra parte, se observó que un incremento en la longitud del separador incrementa la sensibilidad de la señal analítica (Figura 5), no obstante que su ancho también aumenta, traduciéndose en una disminución de la frecuencia de muestreo. Este efecto se produce por el mayor tiempo de residencia que logra el analito en separadores de mayor longitud, produciéndose en este caso una extracción más completa y una transferencia a través de la membrana también mayor.

Una variable que es de importancia para la optimización del sistema es el caudal de cada canal involucrado en la configuración FIA (Figura 6). Flujos o caudales muy altos, decrecen el tiempo de residencia de la muestra en el sistema. En este contexto, la extracción y transferencia del producto a través de la membrana es menos eficiente, lo cual se traduce en una disminución de la sensibilidad. Por el contrario, al decrecer el caudal de los fluidos, la eficiencia es mayor y la señal es más sensible, pero a la vez se produce una disminución en la frecuencia de muestreo. Los caudales seleccionados que aparecen en la Tabla I fueron obtenidos como un compromiso entre sensibilidad y frecuencia de muestreo.

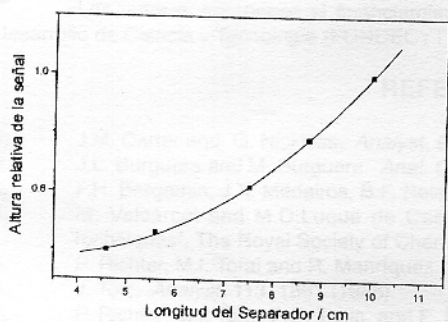


FIG. 5 Efecto de la longitud del separador de fases sobre la señal analítica.

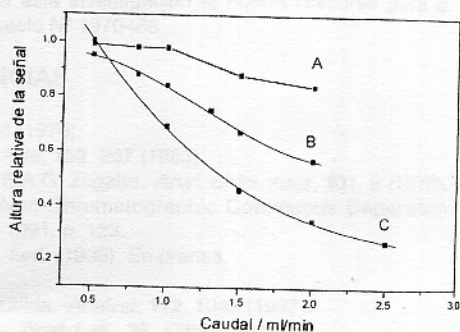


FIG. 6. Efecto del caudal sobre la señal analítica. (A), (B) y (C) corresponden a q1, q2 y q3, respectivamente.

En relación con la eficiencia del proceso de transferencia del complejo extraído en DCE a través de la membrana del separador, se observó que ésta es más rápida cuando la unidad de separación contiene una corriente aceptora de DCE puro, a pesar de que en estas condiciones se observa un grado mayor de dilución del complejo en la fase orgánica. Para evitar una dilución excesiva, el flujo de la fase aceptora se mantuvo detenido mientras la fase segmentada conteniendo la zona de muestra pasa a través de la zona portadora del separador y ocurre el proceso de transferencia. Después, esta corriente aceptora es puesta en marcha (2,8 mL/min) para transportar el producto de reacción hacia el detector.

Con respecto a las variables químicas, se consideraron para este estudio las concentraciones de batocuproina, hidroxilamina, perclorato y el pH. La batocuproina se estudió en el rango 0,1-1,5 mM y como se observa en la Figura 7, la señal aumenta rápidamente hasta alcanzar una concentración de 0,7 mM. La línea base no se ve afectada por la concentración del ligante, ya que éste es incoloro. Una concentración de 0,8 mM fue seleccionada para las aplicaciones analíticas. Por otra parte la señal también aumenta con la concentración de hidroxilamina (Figura 8), hasta alcanzar un valor constante a una concentración aproximadamente de 0,8%. Una concentración de 1% de hidroxilamina fue seleccionada.

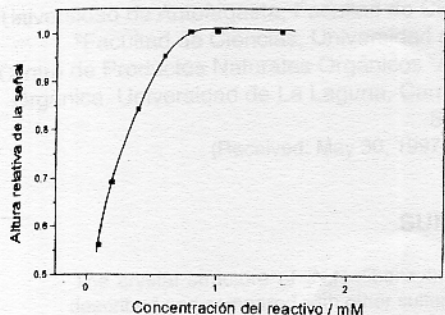


FIG. 7. Efecto de la concentración de batocuproina sobre la señal analítica.

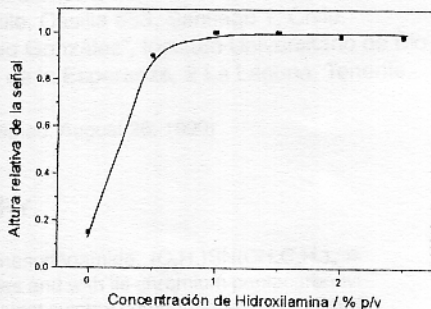


FIG. 8. Efecto de la concentración de hidroxilamina sobre la señal analítica.

Una gráfica de altura de la señal vs. pH (Figura 9) muestra una constancia entre aproximadamente pH 5,5 y pH 11,5. Al comparar la conducta de este complejo de cobre, con complejos similares de otros metales de transición que han sido estudiados en nuestro laboratorio, se puede observar que en este caso se presenta un rango muy amplio de estabilidad con el pH, particularmente en la zona de pH alcalina. Este hecho, se constituye en una ventaja desde un punto de vista analítico, ya que otros metales que eventualmente estén junto al cobre en la muestra, interferirían en una mucho menor medida si se lleva a cabo la reacción a pH alcalino. En consecuencia, un pH de 10 fue seleccionado, para lo cual se utilizó un tampón Britton Robinson que permite mantener este valor constante en todas las determinaciones.

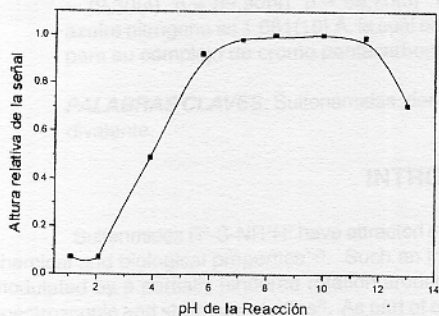


FIG. 9. Efecto del pH sobre la señal analítica.

Características analíticas y aplicación

Bajo las condiciones experimentales seleccionadas se determinaron las siguientes características analíticas para el método propuesto:

- Límite de detección (3σ): 19,3 ng/mL
- Límite de cuantificación (1σ): 64,5 ng/mL
- Rango de determinación: 64,5 ng/mL - 4000 ng/mL
- Repetibilidad: 3,77% (200 ng/mL); 1,98% (1000 ng/mL)
- Frecuencia de muestreo: 22 h⁻¹

La exactitud y aplicabilidad del método propuesto para la determinación de cobre en aguas, fue evaluada utilizando el material de referencia certificado "Metal elements in water, GBW 08607" (Laboratory of the government chemist, LGC, UK). El contenido de cobre certificado en la muestra es de $1,02 \pm 0,01$ $\mu\text{g/mL}$, y el valor determinado por el método propuesto fue $1,05 \pm 0,09$ $\mu\text{g/mL}$, lo que implica un error relativo de + 2,9%.

El método fue aplicado en la determinación de cobre en agua del río Los Almendros, Chile (la muestra fue tomada en abril de 1998). La concentración determinada por este método fue de $1,00 \pm 0,05$ $\mu\text{g/mL}$, valr que es consistente con el determinado por absorción atómica: $0,97 \pm 0,04$ $\mu\text{g/mL}$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento de esta investigación al Fondo Nacional para el Desarrollo de Ciencia y Tecnología (FONDECYT) proyecto N° 1970466.

REFERENCIAS

1. J.M. Carter and G. Nickless. *Analyst*, **95**, 148 (1970).
2. J.L. Burguera and M. Burguera. *Anal. Chim. Acta*, **153**, 207 (1983).
3. F.H. Bergamin, J.X. Medeiros, B.F. Reis, and E.A.G. Zagatto. *Anal. Chim. Acta*, **101**, 9 (1978).
4. M. Valcárcel and M.D. Luque de Castro. "Non Chromatographic Continuous Separation Techniques", The Royal Society of Chemistry, 1991, p. 123.
5. P. Richter, M.I. Toral and R. Manríquez. *Anal. Lett.* (1999), En prensa.
6. J. Toei. *Analyst*, **113**, 1861 (1988).
7. P. Richter, M.I. Toral, A.E. Tapia, and E. Fuenzalida. *Analyst*, **112**, 1045 (1997).
8. A. Morales, M.I. Toral, P. Richter, and M. Silva. *Anal. Lett.*, **25**, 1765 (1992).
9. M.I. Toral, P. Richter, L. Silva, and A. Salinas. *Microchem. J.*, **48**, 2221 (1993).
10. J. Ruzicka and E.H. Hansen. "Flow Injection Analysis" 2nd Ed., Wiley, New York, 1988.