

Tesis Doctoral

Valoración no cromatográfica de especies elementales basada en sistemas automáticos de extracción en fase sólida

Kim, Manuela Leticia

2009

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Kim, Manuela Leticia. (2009). Valoración no cromatográfica de especies elementales basada en sistemas automáticos de extracción en fase sólida. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Kim, Manuela Leticia. "Valoración no cromatográfica de especies elementales basada en sistemas automáticos de extracción en fase sólida". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2009.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Valoración No Cromatográfica de Especies Elementales basada en Sistemas Automáticos de Extracción en Fase sólida

Trabajo de Tesis para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Química Inorgánica,
Química Analítica y Química Física.

Lic. Manuela Leticia Kim

Director de Tesis:

Dra. Mabel Beatríz Tudino

Consejero de Estudios:

Dr. Ricardo Martín Negri

Lugar de Trabajo:

Laboratorio de Análisis de Trazas,

INQUIMAE,

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física.

Buenos Aires, 2009

*Para Eugenio, por
todo lo que significa
en mi vida*

Mis más sinceros agradecimientos para todos los que estuvieron a mi lado en una manera u otra:

- A Mabel por ser dejarme ser y hacer, por sus consejos y su apoyo. Y principalmente por su esfuerzo inconmensurable para que esta tesis llegara a su fin.
- A Jorge, Pancho y Nano por enseñarme los primeros pasos.
- A los chicos del laboratorio (Ornela, Ezequiel, Natalia, Guille, Juana) por acompañarme en esta travesía y hacer los largos días más amenos.
- A Cristina, por ser el ángel guardián de los jóvenes de Trazas.
- A mis suegros (Marta y Jesús) y a Guadalupe por abrirme sus corazones.
- A Matías, Vicente, Yanina y Analía por ser un grandes amigos, por escucharme y aconsejarme en las buenas y en las malas.
- A mis gatos Sico y Momo, por su amor incondicional. Por dejarme abrazarlos en mis mejores y peores momentos.
- A mis profesores y colegas del DQIAyQF e INQUIMAE por compartir todos estos años en la facultad.
- A mi familia, por forzarme a entender que puedo valerme por mí misma.
- Y por último, y por eso no menos importante, a Eugenio, por enseñarme lo más importante en la vida: a amar y ser amado, a tener paciencia, a no caer en el rencor, a ser mejor persona cada día.

Los resultados presentados en esta tesis fueron difundidos en las revistas internacionales con referato y en los congresos nacionales e internacionales de la especialidad que se detallan a continuación:

Revistas con referato

- *Hybrid mesoporous materials for on-line preconcentration of Cr(VI) followed by one-step scheme for elution and colorimetric determination at ultratrace levels.*

Manuela L. Kim, Jorge D. Stripeikis, Mabel B. Tudino.

Full paper *Talanta* (2009) 77 (3), pp. 1068-1074

Factor de impacto: 3.206

- *Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn.*

Manuela L. Kim, Jorge D. Stripeikis, Mabel B. Tudino.

Full paper, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* (2009) 64 (6), pp. 500-505.

Factor de impacto: 2.853

- *Non-chromatographic determination of ultratraces of V(V) and V(IV) based on a double column solid phase extraction flow injection system coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry*

Manuela L. Kim, Mabel B. Tudino.

Full paper, *Talanta* (2009) 79 (3), pp. 940-946.

Factor de impacto: 3.206

Congresos nacionales e internacionales

II congreso iberoamericano y IV congreso argentino de Química Analítica.

27 al 30 de agosto de 2007, Buenos Aires, Argentina.

- “Estudios de la capacidad de retención de metales por materiales mesoporosos híbridos: Evaluación de su utilidad en estudios de remediación y cuantificación en aguas naturales”
 - Autores: Kim, M., Tudino, M., Arruda, M.A.Z.
 - Modalidad: Póster.

V congreso Iberoamericano de Física y Química ambiental. Mar del Plata, Argentina. Sociedad Iberoamericana de Física y Química Ambiental. Abril 2008.

- *Estudio de la adsorción y desorción de metales de interés ecotoxicológico en MCM 41-MTB.*
 - Autores: Manuela Kim, Mabel B. Tudino.
 - Modalidad: Poster

10th Rio Symposium on Atomic Spectrometry. Salvador Bahía, Brasil. 7-12 de Septiembre de 2008.

- *FI-SPE-ETAAS determination of Cr(VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn*
 - Autores: Manuela Kim, Jorge Stripeikis, Mabel Tudino.
 - Modalidad: Poster.

Este trabajo fue galardonado con el **Premio Elsevier's Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy Poster Award.**

- *Introducing a new method for the determination of ultratrace levels of V(V) and V(IV) based on a dual column FI-SPE-ET AAS system*
 - Autores: Manuela Kim, Mabel Tudino.
 - Modalidad: Poster.

1º Congreso Uruguayo de Química Analítica

Montevideo, Uruguay, 7-9 septiembre de 2009.

- *Sólidos mesoporosos híbridos funcionalizados con N-(2-aminoetil)-3-aminopropilos como material de sorción en SPE-FI-ETAAS: aplicación a la valoración de ultratrazos de plata.*
 - Autores: Manuela Kim, Mabel Tudino.
 - Modalidad: Poster.

V Congreso Argentino de Química Analítica.

02 al 06 de noviembre de 2009, Universidad Nacional del Sur, Bahía blanca, Buenos Aires.

- “*Sólidos mesoporosos híbridos con moldeado iónico superficial (IIP) para la especiación de níquel en sistemas en flujo basados en extracción en fase sólida.*”
 - Autores: Ornela Piano, Manuela Kim, Mabel Tudino.
 - Modalidad: Póster

Este trabajo fue premiado por la Asociación Argentina de Químicos Analíticos en el presente congreso como *mejor póster* en la sección de metodologías separativas y preconcentración

- “*Estudio comparativo del desempeño analítico de distintos sólidos mesoporosos híbridos basados en sílica.*”
 - Autores: Manuela Kim, Mabel Tudino.
 - Modalidad: Oral.

Los resultados que se presentan en el capítulo 6 se encuentran en etapa de redacción, esperando difundirlos en revistas internacionales en los próximos meses.

En el presente trabajo se han estudiado sistemas en flujo continuo para la valoración de especies elementales de cromo, vanadio y metales del grupo IB (Cobre, Plata y Oro) mediante su aislamiento de la matriz y preconcentración sobre sustratos *ad-hoc* sin utilizar la migración diferencial de especies como alternativa analítica.

Se han estudiado sistemas en flujo utilizando extracción en fase sólida mediante la incorporación de microcolumnas empaquetadas con sólidos híbridos mesoporosos basados en sílica, los que han sido sintetizados en el laboratorio y caracterizados en ocasión del presente trabajo. El sistema en flujo así diseñado se ha acoplado en línea a distintos detectores espectroscópicos, dando lugar a diferentes aplicaciones en las que los sólidos híbridos mesoporosos son utilizados por primera vez con un objetivo analítico.

Dentro de los alcances del presente trabajo se encuentran:

- *El diseño de los sistemas en flujo idóneos para los estudios de especiación y preconcentración de los analitos en estudio:* Sistemas de extracción en fase sólida en línea (FI-SPE) acoplados con sistemas de detección continua (espectrofotometría Uv-Vis) y discretas (espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica, ETAAS).
- *La síntesis de los sólidos mesoporosos híbridos basados en sílica. Caracterización química y física de los mismos:* Difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de infrarrojo y análisis elemental.
- *Estudios de adsorción y desorción de las diferentes especies elementales para la elucidación de los mecanismos de sorción y desorción involucrados:* Evaluación de los diferentes sistemas de sorción, aplicando diferentes modelos de equilibrio y cinética involucrados en la interacción sorbente-sorbato.
- *Uso de esquemas de discriminación cinética de interferentes eventuales que puedan competir por los sitios activos de sorción:* Utilización de las ventajas de los sistemas en flujo en sistemas de extracción en fase sólida con sólidos mesoporosos híbridos de sílica.
- *Aplicación analítica de los sistemas FI-SPE desarrollados:* Valoración y especiación de Cromo, Vanadio, y elementos del grupo IB (Au, Ag, Cu).
- *Evaluación crítica de los diferentes sólidos mesoporosos híbridos funcionalizados en la adsorción de iones metálicos del grupo IB, con vistas a futuras aplicaciones analíticas:* Estudio comparado de

las variables físicas y químicas inherentes al mejoramiento de la performance analítica de los sistemas FI-SPE-ETAAS desarrollados.

Se presentarán resultados novedosos y aplicables a la determinación de iones metálicos en aguas naturales, mostrando la posibilidad de expandir nuevos horizontes en el desarrollo de nuevos materiales nunca antes utilizados en la química analítica.

Palabras clave: Sólidos híbridos mesoporosos de sílica, especiación, preconcentración, FI-SPE-ETAAS, detección espectroscópica.

In this work we present new analytical methodologies for the determination of inorganic species of chromium, vanadium and the metals of the group IB: copper, silver and gold. The quantification has been carried out by means of flow through systems holding different solid materials able to perform the selective or specific isolation and preconcentration of the analytes avoiding the chromatographic separation as alternative for the determination.

Different flow injection systems holding microcolumns packed with lab-made hybrid mesoporous materials were designed in order to perform the solid phase extraction of the target analytes. The designed flow systems were on-line coupled to different spectroscopic detectors giving rise to different applications where the hybrid mesoporous solids were employed with analytical purposes for the first time.

The main goals of the work can be summarized as follows:

- Design of flow injection systems (FI) suitable for studies on “speciation” and preconcentration of different analytes based on solid phase extraction (SPE) manifolds, coupled on-line to continuous detectors (UV-vis spectrophotometry) and high performance discrete detectors (atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization, ETAAS).
- Synthesis and characterization of three different silica based hybrid mesoporous materials by means of X ray diffraction (XRD), scanning electronic microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR) and elemental analysis.
- Studies on the mechanisms of adsorption and desorption of the elemental species onto the solids and critical evaluation *via* the employment of kinetic models for the interaction sorbent/analyte.
- Employment of kinetic discrimination schemes for the specific retention and/or release of a given analyte by taking advantage of the reproducible times of operation imposed by the flow through systems.
- Analytical applications of the FI-SPE systems for the speciation of chromium and vanadium in natural waters at ultratrace levels

- Critical evaluation of the sorption behavior of three different solids synthesized along this work with respect to the metallic ions Cu(II), Ag(I) and Au(III).

Results obtained for the determination of inorganic elemental species in natural waters will be presented. The very good performances achieved encourage the development of new materials as efficient sorbents in analytical chemistry.

Keywords: silica based hybrid mesoporous materials, kinetic studies, speciation, preconcentration, FI-SPE, spectrometric detection.

Capítulo 1: Introducción

Índice del capítulo, 1

1.1 Historia, 2

1.2 Introducción a los sistemas de análisis en flujo, 3

1.3 El acoplamiento de los sistemas en flujo con espectrómetros atómicos y UV-visible, 10

1.4 Preparación de la muestra antes de la detección, 15

1.5 Sólidos mesoporosos híbridos: Nuevos materiales para la Química Analítica, 26

1.6 Bibliografía, 34

Capítulo 2: Reactivos, Materiales y Métodos

Índice del capítulo, 43

Materiales y Reactivos, 44

2.1 Síntesis y caracterización de sólidos híbridos mesoporosos basados en sílica, 44

2.2 Estudios cinéticos de adsorción de iones metálicos sobre los sólidos mesoporosos híbridos de sílica: Modelado, 45

2.3 Determinación de formas inorgánicas de Cromo, 46

2.4 Estudio comparativo de performance de los sólidos APS, MPS y NN para la adsorción de los metales del grupo IB [Cu(II), Ag (I) y Au (III)] y aplicaciones analíticas, 47

Procedimientos, 49

2.5 Síntesis y caracterización de los sólidos mesoporosos híbridos de sílica, 49

2.6 Estudio del pH óptimo de adsorción de los iones metálicos sobre los sólidos mesoporosos híbridos de sílica, 51

2.7 Determinación de formas inorgánicas de cromo, 52

2.8 Determinación de formas inorgánicas de vanadio (IV, V), 55

2.9 Estudio comparativo de la performance de los sólidos APS, MPS y NN para la adsorción de los metales del grupo IB [Cu(II), Ag (I) y Au (III)] y aplicaciones analíticas, 57

2.10 Bibliografía, 58

Capítulo 3: Sorción de iones metálicos sobre sólidos mesoporosos híbridos de sílica y caracterización de los sólidos

Resumen, 59

Índice del capítulo, 59

3.1 Aspectos teóricos. 61

3.2 Propiedades de los iones metálicos, 68

3.3 Resultados y discusión, 72

3.4 Conclusiones del capítulo 3, 87

3.5 Bibliografía, 88

Capítulo 4: Determinación de formas inorgánicas de Cr(VI) en aguas naturales

Resumen, 90

Índice del capítulo, 90

4.1 Introducción, 91

4.2 Determinación de Cr (VI) en aguas naturales mediante detección colorimétrica, 92

4.3 Preconcentración y cuantificación de Cr (VI) en aguas naturales por FI-SPE-ETAAS, 105

4.4 Conclusiones del capítulo 4, 114

4.5 Bibliografía, 115

Capítulo 5: Determinación de formas inorgánicas de Vanadio (IV, V) en aguas naturales

Resumen, 118

Índice del capítulo, 118

5.1 Introducción, 119

5.2 Optimización de variables operacionales para la determinación de V(IV) y V(V), 120

5.3 Determinación de V(V) y V(IV), 130

5.4 Conclusiones del capítulo 5, 133

5.5 Bibliografía, 135

Capítulo 6: Estudio comparativo de la performance de diferentes sólidos híbridos mesoporosos en la valoración de metales del grupo IB

Resumen, 136

Índice del capítulo, 136

6.1 Introducción, 137

6.2 Estudios de adsorción de iones metálicos IB sobre los sólidos: Optimización del pH, capacidad y cinética de adsorción, 137

6.3 Diseño y optimización de los sistemas FI-SPE-ETAAS para cada uno de los sistemas, 145

6.4 Conclusiones del capítulo 6, 159

6.5 Bibliografía, 160

Capítulo 7: Conclusiones generales y perspectivas futuras

Conclusiones generales y perspectivas futuras, 163

Introducción

Capítulo 1

Índice del capítulo

1.1 Historia.....	2
1.2 Introducción a los sistemas de análisis en flujo.....	3
1.2.1 Análisis por inyección en flujo (FIA)	3
1.2.2 Análisis en flujo continuo (CFA)	6
1.2.3 Análisis por inyección secuencial (SIA)	7
1.2.4 Análisis por inyección en flujo multiconmutado (MCFIA)	8
1.2.5 Análisis por inyección en flujo multijeringa (MSFIA)	9
1.2.6 Sistemas de flujo multibomba (MPFS).....	10
1.3 El acoplamiento de los sistemas en flujo con espectrómetros atómicos y UV-visible...	10
1.4 Preparación de la muestra antes de la detección.....	15
1.4.1 Extracción en fase sólida.....	15
1.4.1.1 Orígenes	15
1.4.1.2 Principios básicos.....	15
1.4.2 Materiales soporte para sistemas de extracción en fase sólida (SPE) no cromatográficos.....	17
1.4.3 Nuevos materiales para SPE	19
1.5 Sólidos mesoporosos híbridos: Nuevos materiales para la Química Analítica	26
1.5.1 Una breve introducción.....	26
1.5.2 Síntesis de los materiales mesoporosos híbridos	27
1.5.2.1 Método Sol-Gel para la síntesis de sílica mesoporosa.....	27
1.5.2.2 Métodos de síntesis de materiales mesoporosos híbridos basados en sílica	29
1.5.3 Usos de los sólidos mesoporosos híbridos en la química analítica.....	32
1.6 Bibliografía.....	34

1.1 Historia

La química analítica cuantitativa tiene sus orígenes alrededor del año 2066 A.C. cuando los babilónicos hacían uso de pesos estándar para legitimar los intercambios de oro entre reyes. Tales pesos eran considerados sagrados, siendo los monjes los encargados de cuidarlos. Este interés hacia el oro, llevó inclusive a Arquímedes (287-212 A.C) a utilizar medios no destructivos para el reconocimiento de oro a través de medidas de densidad. Luego de un período histórico oscuro, son los alquimistas (470-1470 D.C) los que acumulan conocimientos que, modernamente, son considerados la base del análisis cuantitativo. En 1661, Robert Boyle publica su libro “El Químico Escéptico”, en el que utiliza por primera vez el término “analista”. En el siglo XVII, Friedrich Hoffmann implementa el análisis gravimétrico. En el siglo XVIII, Jöns Jakob Berzelius introduce los conceptos de estequiometría mientras que Antoine Lavoisier enuncia la ley de conservación de masa desacreditando la teoría de Flogisto. En el siglo. XIX, Joseph Gay-Lussac, Robert Bunsen y Karl Friedrich Mohr desarrollan el análisis volumétrico y ya en el siglo XX, los avances tecnológicos permiten trasladar todos los conocimientos de la química analítica tradicional a los métodos instrumentales primero e instrumentales automatizados luego¹.

A pesar de todos los años transcurridos y los avances tecnológicos logrados, la química analítica continua basándose en lo que considera una piedra fundamental para la resolución de problemas: “el proceso analítico”². En este trabajo se estudia con especial énfasis uno de los pasos básicos de este proceso denominado *preparación de muestra y adecuación para el análisis*, paso que adquiere particular trascendencia cuando el objetivo es la valoración de micro y ultramicrocomponentes. La preparación de muestra consiste en transformar al analito presente en una porción representativa del material a estudiar, en una forma apropiada para su posterior análisis químico. Ya que este trabajo tiene como objetivo la valoración de metales y especies metálicas en aguas naturales, cuya concentración a nivel de “trazas” vuelve improbable su cuantificación directa, se hace mandatorio separar al analito de la matriz y concentrarlo previamente para poder detectarlo.

Dentro de los métodos de preconcentración, pueden hallarse numerosos trabajos publicados utilizando extracción líquido-líquido^{3,4,5,6,7}, separación por flotación^{8,9,10,11,12,13}, coprecipitación^{14,15,16}, extracción *doud point*^{17,18,19,20}, extracción en fase sólida^{21,22,23}, etc.

La literatura moderna refleja los esfuerzos realizados por los científicos para tender a la miniaturización de los sistemas, a la disminución de la cantidad de reactivos utilizados y por

ende de residuos generados, y a la simplificación de los métodos analíticos para resolver problemas cada vez más complejos (medio ambientales, biológicos, industriales, biotecnológicos, etc.). Dentro de este marco surgen los sistemas de análisis en flujo con preconcentración en línea los que, acoplados a diferentes detectores, serán estudiados en profundidad en este trabajo de tesis.

Se presentará el desarrollo de sistemas en línea basados en extracción en fase sólida o SPE (del inglés *solid phase extraction*), los que se aplicarán al análisis de especies elementales (especiación) de forma automática o automatizable.

1.2 Introducción a los sistemas de análisis en flujo

1.2.1 Análisis por inyección en flujo (FIA)

Si bien cronológicamente FIA no es la primera aproximación al análisis en flujo, es sí el sistema “en línea” que hemos empleado en este trabajo por lo que inaugura nuestra introducción.

El análisis por inyección en flujo o FIA fue introducido en 1975 por Ruzicka y Hansen²⁴ como un nuevo concepto de análisis continuo (Fig.1.1). Está basado en la inyección de volúmenes discretos de muestras que se introducen en el flujo continuo no segmentado de una solución de transporte para ser luego analizadas de una manera sencilla y rápida mediante un detector adecuado. Presenta un avance sustancial respecto de sus predecesores, los analizadores de flujo segmentado de los que hablaremos seguidamente, ya que evita el uso de burbujas de aire para la separación entre muestras y patrones. Esta circunstancia facilita la instrumentación, amplía el espectro de aplicaciones y previene la producción de señales de fondo espúreas con detectores espectrofotométricos. De hecho, los sistemas FIA han permitido llevar a cabo valoraciones que hasta 1975 eran consideradas impracticables o muy laboriosas con procedimientos en “*batch*”.

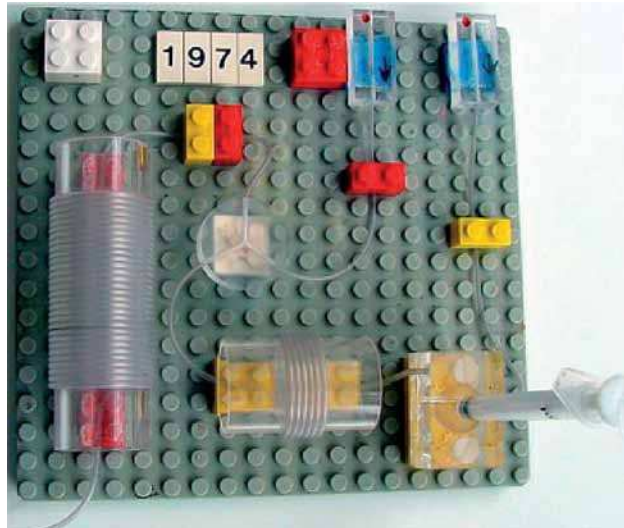


Fig.1.1: Sistema FIA desarrollado en 1974 y publicado en 1975 por Ruzicka basado en bloques de Lego®²⁵.

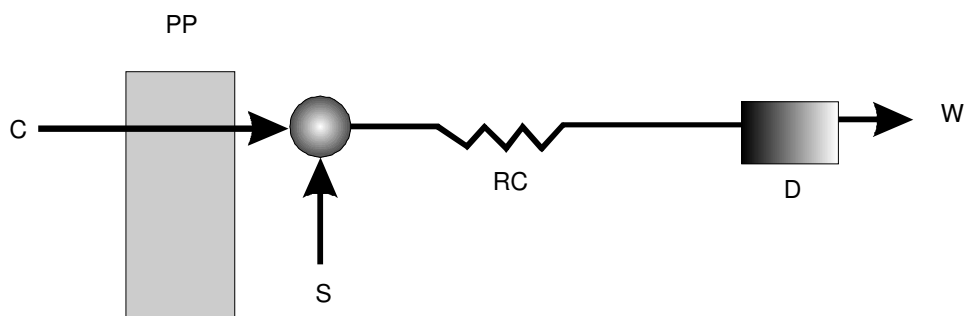


Fig.1.2: Sistema FIA convencional. Carrier (C), Bomba peristáltica (PP), Muestra (S), Coil de reacción (RC), detector (D), descartes (W).

El uso de los sistemas FIA (Fig.1.2) se ha incrementado exponencialmente desde sus comienzos²⁵ gracias a tres cualidades principales²⁶:

1. Inyección de un volumen definido de muestra en un flujo continuo de solución de transporte o "carrier".
2. Manipulación precisa de la muestra en tiempos reproducibles y controlados desde el punto de inyección hasta el punto de detección. (lo que le "pasa" a cada

muestra le “pasa” exactamente de la misma manera y en el mismo tiempo a la siguiente)

3. Posibilidad de crear gradientes de concentración de muestra en el trayecto inyector-detector que generen un perfil de señal transitoria altamente reproducible.

Los sistemas de inyección en flujo generan señales como resultado de procesos cinéticos simultáneos y relacionados derivados de la dispersión física que sufre el analito en la solución de transporte durante el trayecto inyector-detector, la cinética de mezclado de reactantes y la cinética de la reacción química propiamente dicha, que genera un producto sin que se involucren procesos separativos previos.

La Fig.1.4 muestra las diferentes configuraciones posibles para un sistema FIA convencional.

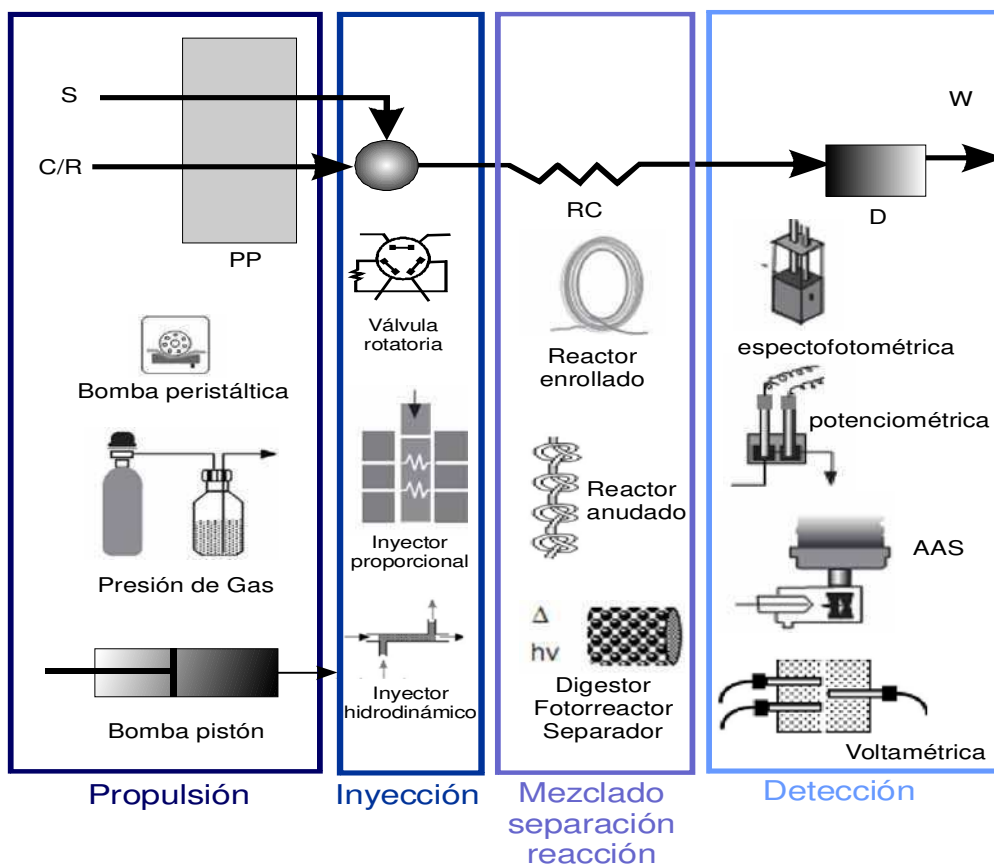


Fig.1.5: Sistema FIA con sus diferentes variantes de propulsión de muestra, inyección, preparación de muestra y detección.

Entre los atributos más importantes de FIA se destacan las alternativas para la introducción de muestra que podrá estar basada en tiempo o en volumen.

Los métodos *basados en tiempo* nacen de la posibilidad única de trabajo en tiempos reproducibles y controlados. De esta manera, a través de la adecuada combinación del flujo volumétrico al que viaja la muestra y el tiempo, se puede conocer el volumen de muestra utilizado y, más aún, calibrar con esta variable. En general se utilizan válvulas automáticas que se conmutan para que el detector “vea” la señal una vez transcurrido el tiempo pre-programado. La introducción de muestra basada en tiempo o “time based” tendrá especial protagonismo en este trabajo.

Los métodos *basados en volumen* utilizan “loops” de muestra de volumen conocido los que una vez llenos se introducen, en general mediante una válvula tipo Rheodyne®, en el canal de *carrier* para ser transportados hasta el detector.

Asimismo, las técnicas basadas en tiempo o en volumen pueden utilizar diferentes modos de inyección que abren un abanico de nuevas posibilidades desde el punto de vista operacional como de desempeño analítico.

En las secciones siguientes, describiremos muy brevemente las técnicas predecesoras o derivadas de FIA²⁷

1.2.2 Análisis en flujo continuo

Esta técnica, introducida por Skeggs en 1957²⁸ se basa en el pasaje continuo de una muestra que se incorpora a un “manifold” dado mediante una vía tubular y que se propulsa hacia el detector mediante el uso de una bomba peristáltica. La muestra se separa en porciones o se “segmenta” a través de burbujas de aire para evitar la dispersión longitudinal y la mezcla entre muestras distintas. Durante su trayecto reacciona con el reactivo lo que permite un monitoreo continuo de la señal en el detector. Este análisis en flujo segmentado conocido como *continuous flow analysis* puede ser utilizado en dos modalidades: la muestra se descarta una vez medida en el detector²⁹ (Fig.1.3) o bien, la muestra recircula por vías adicionales³⁰ (Fig.1.4). En bibliografía existen usos recientes de *continuous flow analysis* en sistemas donde se hace uso de detectores electroquímicos^{31,32,33} y detectores espectrofotométricos³⁴.

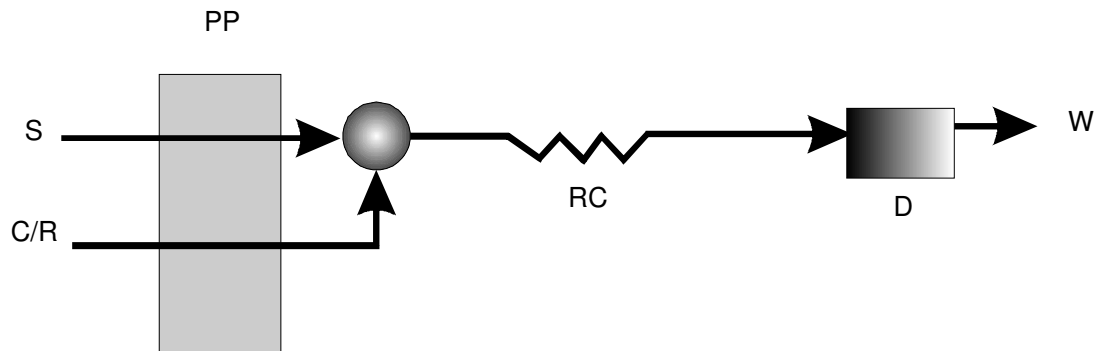


Fig. 1.3: Configuración abierta de un sistema continuous flow analysis. Carrier (C), muestra(S), bomba peristáltica (PP), "coil" de reacción (RC), detector (D), descartes (W).

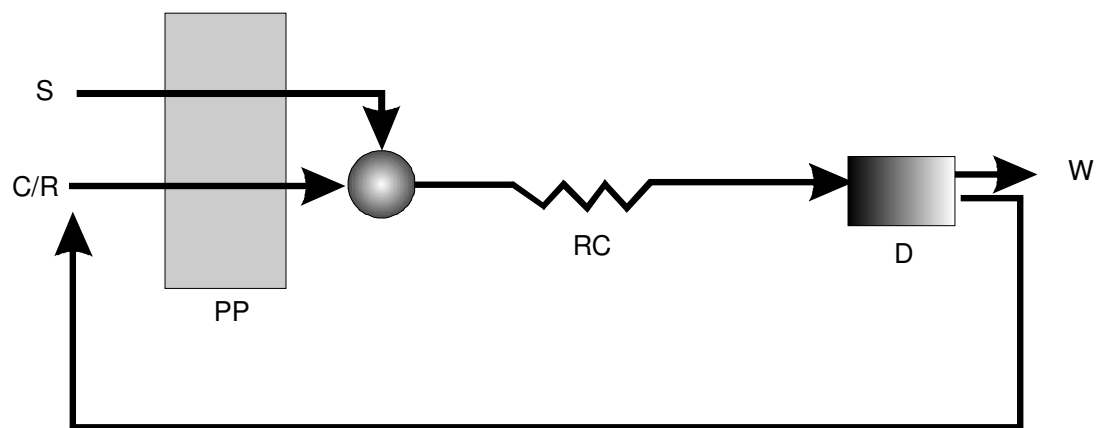


Fig.1.4: Configuración cerrada de un sistema continuous flow analysis. Carrier (C), muestra(S), bomba peristáltica (PP), "coil" de reacción (RC), detector (D), descartes (W).

1.2.3 Análisis por inyección secuencial

Esta técnica surge en 1990³⁵ con el objetivo de superar ciertas limitaciones de los sistemas FI, particularmente las relacionadas con el consumo de reactivos y generación de residuos, y con el aumento de la complejidad de los *manifolds* al crecer las exigencias de la valoración analítica.

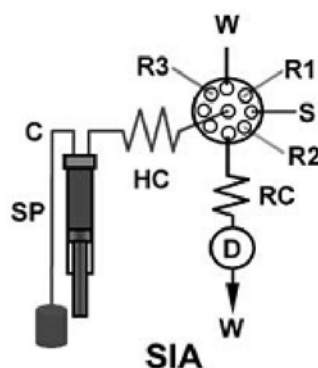


Fig.1.6: Sistema SIA³⁶. Bomba de pistón (SP), carrier (C), Holding coil o coil de reacción (HC), Reactivos (R1, R2, R3), descartes (W), Coil de reacción (RC), Detector (D)^{36-a}.

El sistema de Análisis por inyección secuencial (Fig.1.6) utiliza volúmenes restringidos de *carrier* (reactivo) y muestra, los que se mezclan mediante una válvula que los introduce en un *coil* de reacción. Una vez realizado esto, la válvula se posiciona de manera de transportar la solución generada al detector, produciendo un volumen pequeño de residuos. La complejidad de estos sistemas es mínima en comparación con sistemas FIA multi-línea ya que hace uso de una única bomba pistón que permite el control de dirección del flujo (directo y reverso) y una única línea de transporte de solución. La simplicidad, flexibilidad, facilidad de automatización, etc. favorecen la aplicación de sistemas de inyección secuencial en el control de procesos industriales ya que requiere mantenimiento mínimo.

1.2.4 Análisis por inyección en flujo multiconmutado

El análisis por inyección en flujo multiconmutado es una técnica que hace uso de válvulas solenoides de tres vías controladas mediante una PC y una bomba peristáltica multicanal (Fig.1.7).

Fue introducida por primera vez por el grupo de Zagatto^{37, 38} en los '80 y desarrollada por Reis y colaboradores³⁹ en 1994. En esta técnica los tiempos pueden ser controlados por el microprocesador de manera inteligente mediante programas ad-hoc, permitiendo sucesivas inyecciones, sin intervención manual por parte del operador. Puede ser asimilado a un sistema FIA en el que las válvulas se ubican de manera estratégica para conferir flexibilidad a la introducción de muestra al no emplearse válvulas rotatorias.

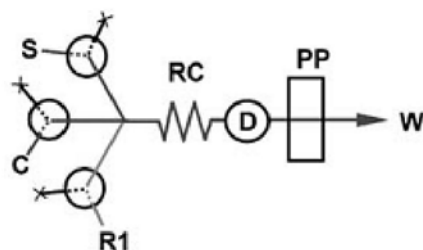


Fig.1.7: Esquema de un sistema de análisis por inyección en flujo multiconmutado. Muestra (S), Carrier (C), Reactivo (R1), “Coil” de reacción (RC), Detector (D), Bomba peristáltica (PP), Descartes (W)^{36-a}

De este modo, se facilitan las diluciones, mezclas y tratamientos en la línea por la conmutación de válvulas que habilitan diferentes interacciones entre soluciones así como el transporte al detector. Otra de las ventajas importantes es que el reactivo remanente regresa al contenedor original disminuyendo los volúmenes de reactivos y la generación de residuos⁴⁰.

1.2.5 Análisis por inyección en flujo multijeringa

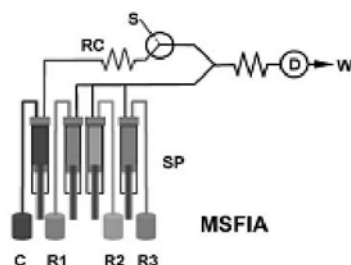


Fig.1.8: Esquema de un sistema de análisis por inyección en flujo multijeringa. Muestra (S), Carrier (C), Reactivo (R1), Coil de reacción (RC), detector (D), bomba peristáltica (PP), descartes (W)^{36-a}

Esta técnica fue desarrollada en 1999 por Cerdá y colaboradores⁴¹ (Fig.1.8). Se basa en los principios de SIA pero en lugar de utilizar una única bomba pistón hace uso de las buretas de un titulador automático de manera de manipular varias bombas pistón a la vez. Trabaja de manera similar a un sistema FIA con una bomba peristáltica multicanal pero evita, por ejemplo, el uso de tubos de tygon® deformables, el recalibrado continuo, etc. En cuanto al

cambio en los flujos volumétricos, se realiza a través de la modificación del diámetro interno de las jeringas de los tituladores.

1.2.6 Sistemas de flujo multibomba

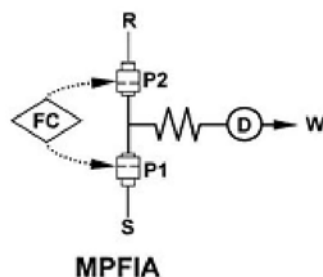


Fig.1.9: Sistema de flujo multibomba. Controlador de flujo (FC), bombas pistón solenoides (P1, P2), Rectivos (R), muestra (S), detector (D), descartes (W) ^{36-a}.

El sistema de análisis en flujo multibomba (Fig.1.9) fue desarrollado por el grupo de Zagatto en el año 2002⁴². Utiliza bombas de pistón con solenoides que permiten propulsar las soluciones a los flujos volumétricos deseados y en intervalos de tiempo definidos, generando flujos turbulentos durante la propulsión. Este hecho facilita los procesos de mezclado de soluciones lo que permite un aumento de la sensibilidad respecto de los sistemas descritos anteriormente.

1.3 El acoplamiento de los sistemas en flujo con espectrómetros atómicos y UV-visible.

Como mostráramos en la Fig.1.5, entre los detectores más utilizados se encuentran los basados en espectrometrías de absorción atómica y en espectrofotometrías UV-Vis. De todos las publicaciones relacionadas con sistemas en flujo acoplados a estos detectores hasta 2007, el 96% utiliza la familia de sistemas en flujo anteriormente descritos y el resto presenta los denominados laboratorios en válvula con inyección secuencial o *Sequential injection lab on valve*³⁶ (SI-LOV) de los cuales hablaremos luego. Este avance ha podido darse gracias a la profundización de los conocimientos científicos en las áreas de informática y electrónica que han permitido generar las interfaces adecuadas entre estos sistemas y los diferentes detectores de modo tal de alcanzar la automatización completa.

En cuanto a la selección del sistema en flujo continuo a utilizar para una metodología analítica particular, esta dependerá de características de los detectores a emplear. Por ejemplo, para los métodos de detección continuos tales como absorción atómica en llama (FAAS), Emisión atómica en llama, Emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, etc. Los sistemas en flujo más apropiados serán FIA y FI multicommutado. Sin embargo, para los métodos de detección discontinuos o discretos (ej. atomizadores electrotérmicos-ETAAS) los sistemas en flujo más adecuados serán los secuenciales, laboratorios en válvula y los sistemas en flujo con multijeringas.

En cuanto a los detectores, en los años '70, la espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) ya era considerada una herramienta de análisis rutinario mientras que la atomización electrotérmica (ETAAS) alcanzaba su madurez en la década de los '80). Luego, el acoplamiento de los distintos sistemas en flujo a estos detectores provocaba una renovación en las posibles aplicaciones analíticas, no solamente fundamentadas en la disminución de operaciones manuales al realizar pre-tratamientos en línea, sino también basadas en la posibilidad única de trabajar en tiempos controlados y reproducibles sin necesidad de alcanzar el equilibrio termodinámico.

Entre los métodos basados en espectrometría de absorción atómica, las primeras aplicaciones de los sistemas FIA acoplados surgieron en los años 70⁴³ para realizar diluciones en línea de matrices salinas que promovían el tapado o *dogging* de los nebulizadores neumáticos. Más tarde, la posibilidad del trabajo en tiempos reproducibles, llevaron a realizar estudios con esquemas de discriminación cinética que permitían alcanzar selectividad o especificidad por un analito dado, merced a diferencias de velocidades de reacción de diferentes especies frente a un determinado reactivo.

Por otra parte, y si bien FAAS presenta la ventaja de ser una celda de flujo en sí misma, es sabido que posee baja sensibilidad (del orden de los mg L^{-1}). Los sistemas en flujo han hecho también esta técnica competitiva a través de la preconcentración en línea de la que dan muestra muchas publicaciones^{44, 45, 46, 47, 48, 49}.

ETAAS posee límites de detección mejores que FAAS (del orden de los g L^{-1}) pero sufre de severas interferencias de matriz. Es por ello que requiere de pretratamientos de muestra que permitan el aislamiento y la eventual preconcentración del analito. El método más utilizado incorpora microcolumnas (MC) basadas en extracción en fase sólida ubicadas en

la línea de un sistema en flujo (FI-SPE) (Fig.1.10-a/c). Se utilizan en general, diferentes materiales sorbentes disponibles comercialmente.

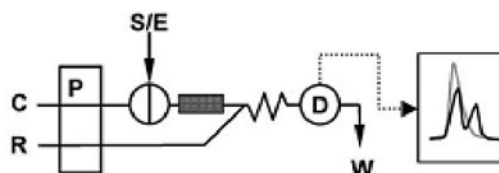


Fig.1.10-a: Diagrama esquemático de un sistema FI-SPE con columna cromatográfica en línea para separación-preconcentración. Carrier (C), reactivo (R), muestra (S), eluyente (E), detector (D), descargas (W)^{36-a}.

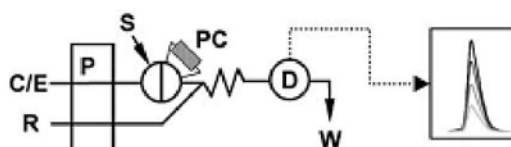


Fig.1.10-b: Diagrama esquemático de un sistema FI-SPE con preconcentración en la válvula donde el carrier actúa como eluyente. Columna empacada (PC)^{36-a}.

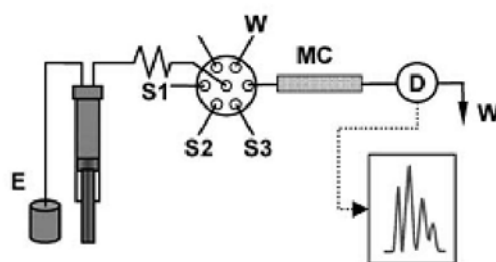


Fig.1.10-c: Diagrama esquemático de un sistema SI-SPE con una microcolumna (MC). Muestras (S1, S2, S3), eluyente (E), detector (D), descargas (W)^{36-a}.

Los sistemas FI-SPE pueden presentarse en diferentes configuraciones (Fig.1.10 a-c). Entre ellas se encuentran los sistemas FI-SPE-ETAAS que incorporan microcolumnas (MC) en el brazo del autosamplador y permiten operaciones completamente automáticas mediante válvulas conmutadoras. Sistemas con estas características han sido desarrollados en nuestro laboratorio^{50,51} por lo que mostraremos nuevas aplicaciones en este trabajo de tesis.

Estos sistemas presentan aún la desventaja de compactación del relleno de la MC tras sucesivos pasos de adsorción/desorción, lo que deriva en la desactivación irreversible del sólido y/o el aumento de la presión interna. Recientemente han surgido sistemas SI con preconcentración en línea utilizando columnas de relleno renovables en laboratorios en válvula ⁵² tal como se muestra en la Fig.1.11. En estos sistemas se inyecta un volumen conocido de una suspensión del sólido sorbente que se captura en la columna. Luego se inyecta la muestra de modo que se retiene en el sólido por una reacción en superficie. Luego la dupla analito/sólido se eluye hacia un detector dado.

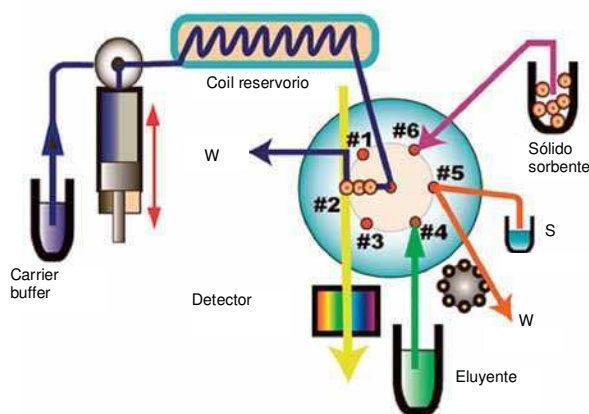


Fig.1.11: Sistema Si-BI-LOV. Muestra (S), descarte (W)²⁵.

El sistema SI-BI-LOV presenta algunas desventajas que tiene que ver con el material de relleno que exige el empleo de partículas perfectamente esféricas, de tamaño uniforme entre 40-150 μm y densidad semejante a la del agua.

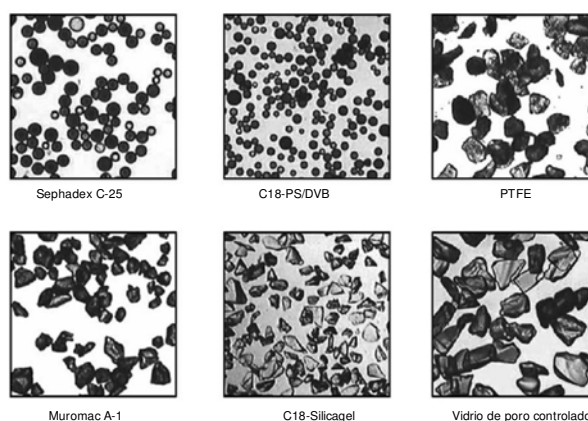


Fig.1.12: Micrografías ópticas (100x) de los materiales más utilizados para la inyección de suspensiones²⁵.

Existen numerosas publicaciones en las que se han utilizado sólidos disponibles comercialmente (Fig 1.12): Sephadex C-25⁵², esferas de poliestireno-divinilbenceno modificados con C₁₈, politrifuoretileno^{53, 52}, politetrafluoroetileno^{54, 55}, etc. También se han incorporado grupos funcionales en superficie para aumentar la selectividad y capacidad de los sólidos⁵⁶.

No obstante, en el presente trabajo hemos elegido utilizar sistemas FI-SPE con microcolumnas en línea, los que serán comparados en performance con sistemas con superficies renovables. Las razones más importantes tienen que ver con: a) hay mayor versatilidad para la funcionalización de los sólidos empleados, lo que mejora la modulación de sus propiedades físicas y químicas, b) se trabaja con tamaño de partícula un orden menor que el requerido por los laboratorios en válvula, lo que aumenta el área superficial expuesta para la retención del analito, c) se pueden aplicar con facilidad esquemas de discriminación cinética por inyección basada en tiempo, lo que asiste a la selectividad por simple modificación de tiempos de contacto analito/adsorbente, analito adsorbido/eluyente.

Por supuesto que el uso de MC empacadas lleva aún asociado el problema de aumento de dispersión⁵⁷ promovido por las dimensiones de la MC, el diseño del *manifold* y las distintas variables operativas⁵⁸. En el desarrollo de este trabajo se ha tomado especial cuidado en el diseño del sistema incluida la microcolumna, la selección de las variables operativas y del método más adecuado de introducción de muestra en el detector. A continuación se describirán los diferentes sólidos utilizados en sistemas SPE de literatura y los nuevos sólidos sintetizados en ocasión de este trabajo y que han sido aplicados analíticamente.

Los sólidos, como veremos luego en los próximos capítulos, se han diseñado teniendo en cuenta: a) tamaños de partículas que permitan mayor carga de sólido en mínimo volumen de lecho, b) disminución de presión interna, c) control de dispersión en la adsorción del analito, d) disminución del volumen de elución del analito (en general la elución cuantitativa requiere 3-4 volúmenes de lecho, valor que se intenta reducir a un mínimo de acuerdo a lo expresado en a).

1.4 Preparación de la muestra antes de la detección

1.4.1 Extracción en fase sólida

1.4.1.1 Orígenes

La extracción en fase sólida surgió como alternativa a la extracción líquido-líquido para la separación del analito de su matriz y/o su preconcentración y se instaló como la preferida en el proceso de tratamiento de muestras para el análisis de microcomponentes. A diferencia de la extracción líquido-líquido, SPE permite reducir el volumen de muestra y solventes utilizados, los residuos generados, los tiempos de extracción y por ende la frecuencia de muestreo. Esto se traduce en la optimización de parámetros de calidad hoy insoslayables por parte de la química analítica como: la rapidez, la economía y el cuidado del ambiente. En sus inicios en la década del 70, la metodología SPE fue utilizada como paso previo a las técnicas cromatográficas para la separación y cuantificación de compuestos orgánicos^{59,60,61}. A partir de los '80 surgieron numerosas publicaciones científicas donde SPE era aplicada a la preconcentración y aislamiento de analitos puramente inorgánicos a nivel de micro y ultramicrocantidades utilizando métodos en *batch*^{62,63,64} o sistemas en flujo, destacándose la inyección en flujo (Flow injection o FI)^{60,65,66}. Hacia nuestros días y tal como se discutirá más adelante, el método SPE se ha visto enriquecido por la aparición de nuevos materiales soporte los que han permitido ampliar el espectro de aplicaciones analíticas.

1.4.1.2 Principios básicos

El funcionamiento de un sistema SPE se basa en el pasaje de un dado volumen de muestra líquida a través de una fase sólida (sorbente) soportada en tubos, microcolumnas, cartuchos o discos que retienen el/los analitos separándolos de la matriz. Estos analitos son luego recuperados con volúmenes de eluyente mayores o iguales a los de muestra produciéndose solamente la separación de la matriz o bien, con volúmenes menores que los de la muestra sumándose al proceso de separación la preconcentración del mensurando.

En el caso particular de analitos inorgánicos, los procesos a través de los cuales se produce la retención depende del tipo de interacción analito/soporte que puede ser:

1. Intercambio iónico

En los casos en que el sorbente posea grupos funcionales catiónicos o aniónicos, se pueden intercambiar los contraiones asociados con los analitos de interés. Los sitios activos pueden clasificarse en función del ámbito de pH de trabajo en: a) fuertes o aquellos en los que los sitios activos están presentes a todo pH operativo como en el caso de grupos sulfónicos, aminas cuaternarias, etc., y b) débiles o aquellos *que* actúan como intercambiadores de iones a partir de un pH mayor al de su pKa como los grupos amonio (terciarios, secundarios o primarios), los carboxilatos, etc.

2. Adsorción

La interacción de los elementos traza orgánicos con diferentes materiales puede llevarse a cabo mediante fuerzas de van der Waals o a través de interacciones hidrofóbicas, las que ocurren generalmente cuando se trabaja en fase reversa. Como ejemplo de soportes altamente hidrofóbicos pueden citarse sílica-C₁₈, copolímeros de estireno-divenilenceno, etc.⁶⁷. Las eluciones se realizan generalmente utilizando solventes orgánicos como metanol o acetonitrilo, y tienen la ventaja de que al basarse en interacciones analito-sólido débiles, los pasos de elución pueden implementarse fácilmente en sistemas en línea. Sin embargo, los analitos traza inorgánicos no suelen interactuar con este tipo de soportes ya que generalmente muestran bajas capacidades de retención.

3. Pares iónicos

En estos casos se utiliza un soporte sólido no polar con la ayuda de un agente formador de pares iónicos tales como los surfactantes, los que poseen una cabeza polar por medio de la cual interactúan con el analito y un cuerpo no polar con el que interaccionan hidrofóticamente con el soporte.

4. Quelación

Este tipo de interacción es muy importante para los analitos inorgánicos que pueden interactuar con ciertos grupos funcionales para formar un complejo quelato. Entre estos grupos se pueden mencionar a los que contienen átomos de nitrógeno (grupos amino, nitro, azo, amida, nitrilo, etc.), oxígeno (hidroxilos, carbonilos, carboxilato, fenoles, éteres, etc.), azufre (tioles, tiocarbamatos, tioéteres, etc.). Teniendo en cuenta que según Camel²² los analitos inorgánicos pueden clasificarse en tres grandes grupos conforme el tipo de

interacción que generen con los grupos mencionados, será posible “modular” la selectividad e incluso la especificidad de retención de un dado mensurando a través de la selección adecuada del grupo funcional.

- *Cationes duros del grupo I:* Reaccionan mediante interacciones electrostáticas. Son los metales alcalinos y alcalinotérreos.
- *Cationes intermedios del grupo II:* Poseen un carácter intermedio ya que pueden interactuar con ligandos duros y polarizables (ej. Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , M^{2+}).
- *Cationes blandos del grupo III:* Tienden a formar enlaces covalentes por lo que poseen una gran afinidad para átomos de afinidad intermedia (N) y ligandos suaves (S) (ej. Cd^{2+} , Hg^{2+}).

1.4.2 Materiales soporte para sistemas de extracción en fase sólida (SPE) no cromatográficos.

Los materiales utilizados como soportes para SPE son seleccionados de modo que cumplan requisitos básicos que, en algunos casos, coinciden con aquellos de los rellenos de columnas cromatográficas. Sin embargo y tal como discutiremos luego, las metodologías analíticas presentadas en este trabajo son “no cromatográficas” por lo que no recurren a la separación de compuestos por migración diferencial. Esto genera nuevas condiciones de contorno para la selección de soportes, a saber:

- Gran capacidad para la retención selectiva y cuantitativa del compuesto problema.
- Acceso a la selectividad o especificidad en la adsorción y/o desorción mediante la modificación de variables de operación como pH, potencial redox, entorno complejante, tiempo de contacto con el analito (sólo en operaciones en flujo), etc.
- Capacidad de elución cuantitativa y rápida.
- Síntesis sencilla.
- Fácil regeneración del relleno para su reutilización.

La elección del soporte sólido debe basarse en los requerimientos anteriores para lograr la retención eficiente del analito metálico. De allí que este sea el paso fundamental y más crítico al momento de encarar una metodología SPE. La gran oferta de sólidos sorbentes comerciales hace que esta elección sea cada vez más difícil pero también, que la selectividad para cada especie sea cada vez mayor. Además, se puede recurrir a la síntesis *lab-made* de sólidos diseñados especialmente para una aplicación analítica particular.

Existen numerosas formas de obtener los sólidos funcionalizados en laboratorio: a) por síntesis directa del sólido con el funcionalizante³², por funcionalización química de sorbentes preexistentes⁶⁸, o por funcionalización física de un sorbente preexistente mediante impregnación de la matriz sólida⁶⁹. La ventaja de este último método es la facilidad con la que se puede lograr una funcionalización efectiva, si bien la vida útil de estos materiales es corta debido a la pérdida de funcionalizante con el transcurso de sucesivos ciclos de sorción-desorción.

Estos soportes pueden ser clasificados en dos grandes grupos:

a) Sólidos inorgánicos:

La gran mayoría de los sólidos inorgánicos tiene como base sílica gel disponible comercialmente. Son de fácil funcionalización y alta estabilidad térmica pero presentan una limitada estabilidad química, particularmente afectada por cambios de pH del medio.

Además de sílica, muchos otros sólidos inorgánicos han sido informados como sorbentes en SPE, principalmente óxidos metálicos como TiO_2 ⁷⁰, Al_2O_3 ⁷¹, ZrO_2 ⁷² etc.

Los óxidos metálicos tienen la ventaja de ser generalmente anfóteros. Presentan capacidad para la adsorción de cationes a pH básico y aniones a pH menores a su punto isoeléctrico. Sin embargo, estos sólidos muestran diferencias en sus propiedades de adsorción las que están condicionadas por el método de síntesis utilizado para la su obtención⁷³. Así se observan cambios en la estructura cristalina, en el área específica, el tipo y concentración de impurezas, etc., que conspiran contra la robustez del método analítico.

b) *sólidos orgánicos*

Entre los sólidos orgánicos podemos encontrar a su vez dos grandes grupos: los sólidos poliméricos y los no poliméricos. Entre los primeros se encuentran los sólidos basados en poliestireno-divinilbenceno (PS-DVB, familia de las Amberlitas⁷⁴), los copolímeros de divinilbenceno-vinilpirrolidona (DVB-VP), los poliacrilatos, poliuretanos, polietilenos, politetrafluoroetilenos, poliamidas, propilendiamintetraacetatos, imidoacetatos, poliacrilonitrilos, celulosas, etc. Estos sólidos presentan la ventaja de poder ser utilizados en un rango de pH mucho más amplio que los sólidos inorgánicos pero su mayor desventaja reside en la necesidad de utilizar numerosos pasos de limpieza y acondicionamiento previos a la medición²². Entre los sólidos orgánicos no poliméricos se encuentran el carbón activado, los nanotubos de carbón, los fulerenos, los biosorbentes, etc..

Los sólidos orgánicos pueden ser utilizados sin ningún tipo de modificación buscando que el grupo funcional utilizado posea cierta hidrofobicidad para no sufrir lixiviación. Sin embargo, la interacción entre el analito metálico y el sólido no será buena si la hidrofobicidad es muy alta. Por tal razón debe buscarse una situación de compromiso que contemple ambos aspectos, lo que puede lograrse variando tamaños de poro, de partícula, grado de entrecruzamiento o *cross-linking* del polímero, etc.

1.4.3 Nuevos materiales para SPE

En los últimos años ha aparecido en las publicaciones científicas una nueva serie de materiales no comerciales que auguran nuevas posibilidades de uso en SPE. Estos nuevos sólidos surgen a principios de los años '90 con el redescubrimiento de la química de materiales. Se trata de sólidos nanométricos como los nanotubos de carbón⁷⁵, las nanopartículas de óxidos metálicos⁷³, los polímeros con moldes moleculares e iónicos (MIP's por *molecular imprinted polymers* e IIP's por *ion imprinted polymers*) y los sólidos mesoporosos⁷⁶. También como resultado de la búsqueda de sistemas biológicos que permitan remediar los ecosistemas (biorremediación) surgen los biosorbentes⁷⁷.

Se describen a continuación las principales características de estos nuevos sólidos ya que han cumplido un papel protagónico en los estudios realizados en ocasión de este trabajo de tesis.

Nanotubos de carbón



Fig.1.13: Microscopía electrónica de barrido de Nanotubos de carbón⁷⁵.

Los primeros nanotubos artificiales fueron sintetizados por Iijima en 1991⁷⁵. La estructura (Fig.1.13) suele presentarse como cilindros de láminas de grafito concéntricos, los cuales pueden clasificarse de acuerdo al número de láminas que la conforman: Los nanotubos de carbón de una pared y los multi-pared⁷⁸.

Desde su descubrimiento, los nanotubos han sido utilizados de diferentes formas debido a su alta conductividad eléctrica, estabilidad térmica, alta área superficial, estabilidad química y mecánica, etc. Entre dichas aplicaciones, la más importante desde el punto de vista analítico, es la posibilidad de explotar sus altas áreas superficiales para la preconcentración de diferentes analitos. Inicialmente los nanotubos fueron utilizados para preconcentrar analitos orgánicos tales como pesticidas, dioxinas, fenoles, etc⁷⁹. Luego, con las modificaciones realizadas a su superficie mediante diferentes grupos funcionales unidos covalente o no covalentemente, la aplicabilidad pudo extenderse fácilmente a analitos inorgánicos^{80,81}. En la Tabla 1 se muestran las diferentes aplicaciones analíticas informadas en la literatura⁴⁷⁻⁵² que utilizan nanotubos para la valoración de elementos traza en aguas naturales.

Tabla 1: Utilización de nanotubos de carbón en sistemas SPE para elementos traza.

Analito	LD (ng L ⁻¹)	Factor de enriquecimiento	Técnica de detección	Muestra	Referencia
As	2	250	AFS	Aguas naturales	47
V	200	20	ETAAS	Aguas naturales	83
Pb, Hg, Sn	0.5-2	33	ICP-MS	Aguas, sedimentos	84
Cd, Mn, Ni	48, 21, 36	25	ICP-AES	Aguas naturales	85
Cu, Cd, Pb, Zn, Ni y Co	0.3-0.6	80	FAAS	Aguas naturales	86

Fulerenos

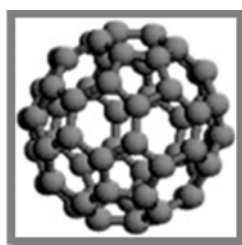


Fig.1.14: Esquema de un Fullereno C₆₀⁸⁷.

En la familia de los sólidos orgánicos no poliméricos, encontramos también a los fulerenos, especies químicas emparentadas con los nanotubos de carbón. También denominados Buckminsterfulerenos (como homenaje a Rober Buckminster Fuller, arquitecto estadounidense famoso por sus cúpulas geodésicas), están formados por arreglos de anillos de carbono con fórmulas variables C_{20+m}. Son la tercera forma alotrópica en la que puede hallarse al carbono en la naturaleza (además del diamante y el grafito) y posee una numerosa familia de isómeros entre los cuales se destacan el C₆₀ (Fig.1.14), C₇₀ y los fulerenos de mayor número de átomos de carbono, los C₂₄₀, C₅₄₀ y C₇₂₀⁸⁷. Los fulerenos fueron descubiertos en 1985 por Kroto, Smalley y Curl⁸⁸ durante las mediciones espectrométricas realizadas sobre polvo estelar. Este descubrimiento, que les valió el premio Nobel en 1996, despertó un gran interés en diferentes áreas de aplicación debido a sus potenciales usos como polímeros moleculares, en nanolitografía dada su estructura definida⁸⁹ y como materiales fotoactivos en celdas solares. En el área biológica se explotaron las características hidrofóbicas y conductoras de los fulerenos utilizándolos como materiales base para terapias fotodinámicas en estudios de transcripción genética,

como inhibidores de la proteasa del HIV ya que ingresa en la cavidad hidrofóbica de la enzima, como jaulas para radicales libres contra enfermedades neurodegenerativas y como agentes antibacteriales⁹⁰. Desde el punto de vista analítico, los fulerenos fueron utilizados por primera vez junto a los polisiloxanos como fases estacionarias en cromatografías líquidas y gaseosas. Estos sólidos presentaron gran selectividad hacia moléculas planares con las que pudieran establecer interacciones - ⁹¹. Por otro lado, propiedades físicas como alta área superficial y elevada conductividad, los hicieron de utilidad en sensores de gases y en electrodos modificados para biosensores amperométricos⁹². Como materiales soporte para SPE, el grupo de Miguel Valcárcel en España fue pionero en el uso de fulerenos para la preconcentración de metales traza. Entre las aplicaciones se encuentran la determinación y especiación de Cd⁹³, Cu⁹⁴, Pb⁹⁵ etc. utilizando un quelante intermediario que permite adsorber el analito sobre el soporte sólido, optimizando de esta manera los límites de detección de las diferentes metodologías propuestas.

Polímeros moldeados con moléculas e iones

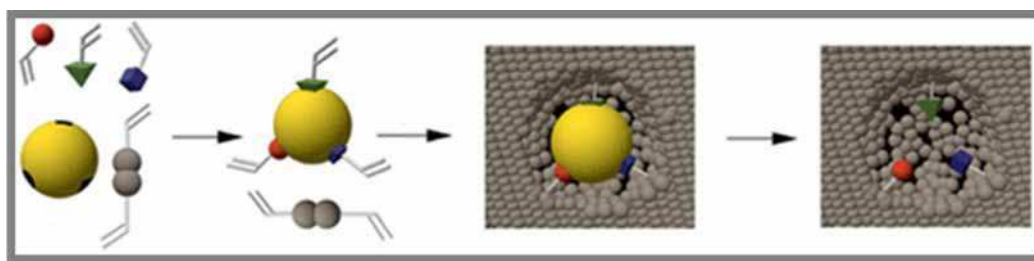


Fig.1.15: Esquema de síntesis de los sólidos con *imprinting* molecular (reacción de monómero + molde; polimerización y posterior eliminación del molde)⁹⁶.

El “talón de Aquiles” de los materiales utilizados en SPE es su escasa *selectividad*. Como expresáramos en la sección 1.4.1.2, los sólidos desarrollan interacciones no específicas con los analitos lo que permite que sean retenidos de manera poco discriminada, para luego buscar la elución específica o al menos selectiva mediante un solvente de liberación adecuado.

Los sólidos con moldeado molecular o iónico surgen como una solución a este problema generalizado de los sólidos SPE ya que se desarrollan de modo que posean propiedades de reconocimiento específico de analitos blanco (interacción tipo llave – cerradura, Fig. 1.15).

El procedimiento por el cual se los obtienen requiere que se conozcan las características físicas y químicas del polímero y del “molde” o “llave”, ya que es el analito blanco el que se

desea reconocer con especificidad. En primer lugar se debe obtener una forma estable del complejo molde-monómero para luego proceder a la polimerización. Luego, se añade un agente polimerizante o *cross-linker* que permite la obtención de una matriz macroporosa con estructura tridimensional, y con sitios activos complementarios del molde utilizado ya sea desde el punto de vista estructural como químico. Por último, se remueve el molde de manera tal que se mantengan los grupos funcionales en condiciones óptimas para su uso posterior (Fig.3)⁹⁶.

La introducción del molde a la matriz polimérica puede llevarse a cabo de manera covalente o no covalente. En la primera se forman uniones covalentes entre el molde y el monómero antes de la polimerización. De esta manera se obtienen estos sólidos más homogéneos que los sintetizados con el otro método, ofreciendo como desventaja la necesidad de romper los enlaces covalentes previamente formados, durante el proceso de remoción del molde. La síntesis no covalente es en general la más utilizada dada su simplicidad. En este método se hace uso de la capacidad de autoensamblado durante la polimerización de los sitios activos a través de interacciones hidrofóbicas, puentes de hidrógeno, electrostáticas, etc. La remoción del molde es mucho más sencilla y presenta una perspectiva de uso más amplia debido al vasto número de compuestos que pueden ser empleados (ej. muestras biológicas) al ser capaces de interactuar no covalentemente con los monómeros.

Además de la selectividad, los sólidos con moldeo molecular o iónico presentan varias ventajas en comparación a los sólidos descritos anteriormente, lo que los hace prometedores para las aplicaciones en gran escala:

- Flexibilidad: Pueden aplicarse a un número elevado de moldes.
- Bajo costo.
- Estabilidad química y mecánica

Estos sólidos han sido informados en la literatura⁹⁷ como soportes para el aislamiento y preconcentración de analitos orgánicos de gran interés, como por ejemplo herbicidas, fungicidas, medicamentos, etc.⁹⁶. Los sólidos con moldeo iónico son similares a los moleculares pero en lugar de moléculas reconocen iones metálicos. Los primeros sólidos con estas características surgieron en los años '70 cuando Nishide y colaboradores⁹⁸

utilizaron resinas de poli(4-vinilpiridina) para la retención de metales como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , y Hg^{2+} .

La gran ventaja que poseen estos materiales para la preconcentración de metales es que las características químicas del sitio activo mantienen la especificidad de interacción metal-ligando, la geometría y número de coordinación del complejo, mejorándose de esta manera la especificidad hacia el metal en función de su tamaño y carga⁹⁹. Entre las aplicaciones en aguas naturales (Tabla 2) podemos destacar aquellas basadas en matrices inorgánicas (sílica principalmente), las que desarrollaremos con mayor detalle en secciones posteriores.

Tabla 2: Aplicaciones analíticas de sólidos con moldeado iónico para metales traza en aguas naturales.

Analito	Polímero	Técnica de detección	Factor de enriquecimiento	LD ($\frac{\text{g}}{\text{L}^{-1}}$)	Referencia
Ni	4-vinilpiridina o 2-(dietilamino) etil metacrilato	ETAAS	100	0.050	100
Pb	silica gel y 3-aminopropiltrietoxisilano	ICP-OES	100	0.20	101
Zn	8-acryloiloquinolina, etilenglicol dimetacrilato y 2,2-azobisisobutironitrilo	FAAS	37.8	0.65	102
Fe	silica gel y 3-aminopropiltrietoxisilano	ICP-AES	75	0.34	103

Biosorbentes

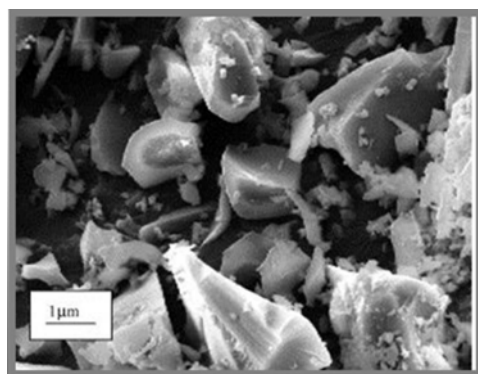


Fig.1.16: Micrografía electrónica de barrido de células de levadura²³.

La biosorción es el secuestro de compuestos disueltos en un medio por parte de la biomasa. Esta tecnología es considerada una alternativa ecológica y rentable para la

recuperación o remoción de metales presentes en el medio ambiente. La posible ventaja de los biosorbentes es la presencia natural de grupos funcionales capaces de complejar metales en solución tales como carboxilatos, aminas, sulfatos, fosfatos, etc. A esto se suma la facilidad de obtención, ya que se trata de lechos marinos y fluviales, residuos industriales, bacterias, etc.²³. Se pueden utilizar biomateriales vivos o no, siendo los últimos los más difundidos en la literatura debido a que ya no serán afectados por los ambientes experimentales tóxicos a los que serán expuestos (ej. pH). En los últimos años se ha comenzado a utilizar con fines analíticos para metodologías en línea, una nueva generación de materiales para SPE basados en microorganismos encapsulados o inmovilizados en matrices orgánicas y/o inorgánicas. Entre la bibliografía más reciente se puede mencionar la preconcentración de Pb(II) utilizando *Pseudomona Aeruginosa* para aguas sintéticas¹⁰⁴, *Saccharomyces Cerevisiae* inmovilizada en vidrio de poro controlado (Fig.1.16)¹⁰⁵, preconcentración de Pb(II) y Cd(II) con *Chlorella SP* inmovilizada en esferas poliméricas¹⁰⁶, así como la determinación de metales (níquel y plata) por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) previa adsorción sobre *Bacillus sphaericus* impregnado en Chromosorb 106¹⁰⁷. Sin embargo, han mostrado como desventaja la necesidad de utilizar diferentes estrategias de elución a fin de lograr cierta selectividad para los analitos de interés, así como la existencia de respuestas significativamente diferentes entre poblaciones. Esto afecta la precisión y la reproducibilidad y con ello, la robustez de la metodología utilizada.

Nanomateriales

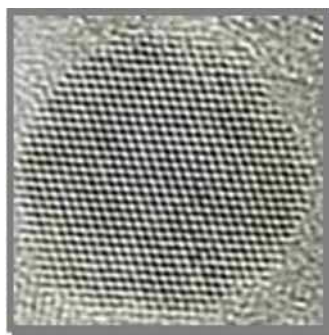


Fig.1.17: Micrografía TEM de nanocristales de SiO₂¹⁰⁸

Los materiales de tamaños nanométricos o nanomateriales (Fig.1.17), han despertado la atención de numerosos científicos dadas sus interesantes características: tamaños variables entre 1-100 nm, gran área superficial, resistencia química y física, existencia de un alto porcentaje de átomos altamente reactivos en superficie que les permite reaccionar

fácilmente con iones metálicos por interacción electrostática¹⁰⁸, etc. Entre los óxidos metálicos nanométricos más utilizados se encuentran el TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 y SiO_2 , los que han demostrado cumplir con los requisitos necesarios para ser utilizados como material soporte de SPE además de presentar costos relativamente bajos. Estos nanomateriales también han sido objeto de modificaciones superficiales a través de la unión covalente con distintos ligandos¹⁰⁹, o bien por impregnación directa¹¹⁰. Estas “funcionalizaciones” han permitido modificar el tipo de interacción analito-sólido, otorgándole especificidad al sólido hacia un analito blanco y por ende la posibilidad de utilizarlos en sistemas SPE con éxito.

1.5 Sólidos mesoporosos híbridos: Nuevos materiales para la Química Analítica.

1.5.1 Una breve introducción

Los materiales mesoestructurados permiten que los componentes orgánicos e inorgánicos que los constituyen interactúen a nivel molecular con el objetivo de obtener un ordenamiento periódico de poros a larga escala rodeado de una matriz inorgánica amorfa. La matriz inorgánica es la encargada de conferir al material resultante la red tridimensional continua y la estabilidad térmica, química y mecánica. El componente orgánico (generalmente un surfactante) es removido a fin de dejar poros de tamaños variables entre 2-50 nm (mesoporos). El interés en estos materiales ha ido incrementándose notablemente en los últimos años a partir de su descubrimiento en 1991⁷⁶ ya que resultan versátiles al momento de modificar sus características físicas (ej. morfología) y químicas (material de la red inorgánica, funcionalización) conforme el uso que quiera dárseles.

Existen diferentes tipos de materiales mesoporosos pero se los clasifica en dos grandes grupos: los basados en sílica y los no basados en sílica. Dentro del segundo grupo se pueden hallar materiales mesoporosos basados en TiO_2 , alúmina, calcogenuros varios, óxidos de manganeso, etc. Estos materiales son muy interesantes desde el punto de vista tecnológico por sus prometedoras aplicaciones en las áreas de catálisis, celdas solares, sensores, sistemas ópticos, etc.¹¹¹. En este trabajo hemos estudiado las sílicas mesoporosas híbridas (materiales inorgánicos funcionalizados con grupos orgánicos) que fueron sintetizadas en el laboratorio con el objetivo de utilizarlas como materiales preconcentradores de elementos “traza” en sistemas SPE en flujo, especialmente de

inyección en flujo (FI). Los estudios desarrollados nos han permitido mostrar que estos sólidos pueden ser utilizados de manera eficiente y sencilla en la preconcentración en línea de diferentes elementos y/o especies elementales tales como Cr(VI), Cr(III), V(IV), V(V), Au(III), Cu(II), Ag(I). Por lo tanto, la síntesis, caracterización y mecanismos de adsorción y desorción de distintas especies inorgánicas sobre distintos sólidos híbridos en base sílica ocuparán un lugar destacado en el presente estudio, dado que en ellos reside nuestro aporte a la química analítica de vestigios.

1.5.2 Síntesis de los materiales mesoporosos híbridos

1.5.2.1 Método Sol-Gel para la síntesis de sílica mesoporosa

Los sólidos mesoporosos de sílica son obtenidos a través del método de síntesis suave denominado Sol-Gel¹¹². El mismo consiste en la hidrólisis y condensación de precursores del tipo *alcoxisilano* en presencia de un catalizador ácido o básico. Para obtener los poros de tamaño nanométrico se utilizan agregados de surfactantes de cadenas largas (ej. surfactantes iónicos como haluros de alquiltrimetilmonio) que forman una fase liotrópica líquida-cristalina que se responsabiliza del ensamblado mesoestructurado durante el proceso de condensación (método de endomoldeado o *endotemplating route*).

Los precursores son moléculas que poseen un núcleo inorgánico (en este caso silicio) y grupos alcóxidos (RO-) los que se obtienen por medio de la reacción de tetraclorosilano con un alcohol en condiciones anhidras (Tabla 3).



Tabla 3: Tetraalcoxisilanos y organotrialcoxisilanos utilizados para la obtención de sílica mesoporosa en la presente tesis.

Precursor	Fórmula	Punto de ebullición (°C)	Peso molecular
Tetraetoxisilano (TEOS)	Si(OC ₂ H ₅) ₄	169	208.3
3-aminopropiltriethoxisilano (APTES)	NH ₂ (CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	223	221
3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS)	SH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	213-215	196.34
N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano (AEAPTS)	NH ₂ (CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	259	222.36

Estos alcóxidos son inmiscibles en agua por lo que se suelen utilizar alcoholes como etanol o metanol para solubilizarlos en el momento de la síntesis.

El proceso de hidrólisis ocurre por ataque nucleofílico del átomo de oxígeno del agua al átomo de silicio (2).



Si bien la hidrólisis de los precursores puede ocurrir inclusive en presencia de vapor de agua, la cinética se ve altamente favorecida si se utilizan catalizadores ácidos o básicos, y desfavorecida por impedimento estérico si el alcóxido del precursor es voluminoso e hidrofóbico. A su vez, la cinética de hidrólisis puede ser modulada variando las condiciones de reacción tales como pH del medio, solvente utilizado, concentración de reactivos, etc. A través del control cinético durante la hidrólisis se logran controlar las propiedades físicas y químicas del material.

El paso de condensación, que no necesariamente sigue a la hidrólisis, es el proceso por el cual ocurre la polimerización inorgánica que consiste en unir los átomos de silicio mediante puentes oxo (oxolación)(3) y puentes hidroxilo (olación)(4).



Por otro lado se encuentran los surfactantes que serán los responsables de conferirle estructura mesoporosa al polímero inorgánico. Los surfactantes se caracterizan por tener una cabeza polar y un cuerpo no polar. Cuando se encuentran en bajas concentraciones están solubilizados e interactúan únicamente con el solvente. A medida que aumenta la concentración de moléculas, estas comienzan a interactuar entre sí formando micelas. Las micelas son glóbulos conformados por moléculas del surfactante en las que las partes hidrofóbicas interactúan entre sí y las partes polares interactúan con el solvente polar, en este caso agua y etanol. A medida que la concentración aumenta aún más, las micelas comienzan a autoensamblarse formando arreglos tridimensionales conocidos como

crisales líquidos liotrópicos sobre los cuales se irá formando la pared inorgánica amorfa de sílica.

En el presente trabajo se utilizó una catálisis básica para la hidrólisis del TEOS. En estas condiciones, el surfactante de amina cuaternaria utilizado (Bromuro de Cetiltrimetilamonio: CTAB) se encuentra como catión, y las especies de sílica como aniones ya que se trabaja a un pH por encima del punto isoelectrico, $PI=2$. De esta manera se produce una interacción electrostática entre las cabezas polares del surfactante con los silicatos, los que comienzan a polimerizar alrededor de las micelas que conforman el cristal líquido según el mecanismo propuesto por Huo et al¹³. (Fig.1.18).

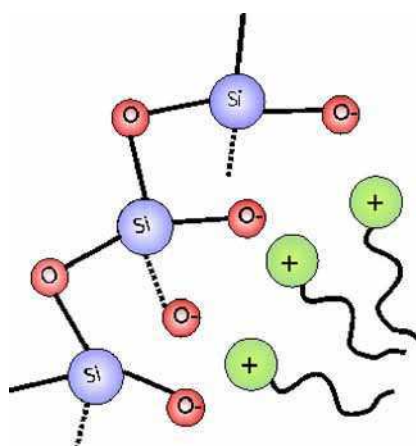


Fig.1.18: Esquema de la interacción electrostática entre los silicatos y la micela de CTAB (en medio básico) durante el proceso de condensación

Una vez formado el sólido, se elimina el molde a fin de liberar los poros, obteniéndose como resultado el sólido de sílica mesoporosa.

1.5.2.2 Métodos de síntesis de materiales mesoporosos híbridos basados en sílica

Un aspecto importante en el proceso de síntesis Sol-Gel es la ruta sintética ya que esta modulará las características físicas y químicas del sólido resultante. Tal como mencionáramos previamente, el mayor interés en el uso de este tipo de sólidos radica en la posibilidad de funcionalizarlos con diferentes grupos orgánicos a fin de modificar su polaridad y hacerlo versátil para posibles aplicaciones.

Para ello se han desarrollado diferentes tipos de síntesis que permiten obtener sólidos mesoporosos híbridos con diferentes características físicas y químicas. Entre ellas se

encuentran: 1-Funcionalización *postgrafting* o post síntesis; 2-Síntesis directa o co-condensación; 3-Producción de organo-sílicas periódicas.

Funcionalización *Postgrafting* o post síntesis

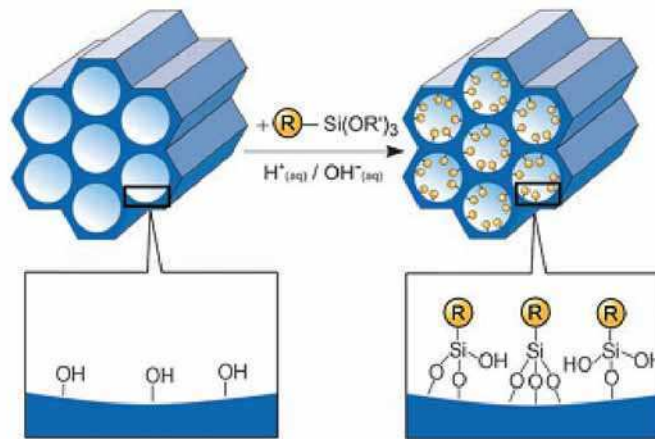


Fig.1.19: Funcionalización *postgrafting* o post síntesis. R= grupo funcional orgánico¹¹⁴.

En esta ruta sintética, una vez que se ha obtenido la matriz mesoporosa de sílica inorgánica pura, se producen las modificaciones haciendo reaccionar un organosilano dado ($R-Si(OR')_3$) con el grupo funcional deseado (Fig.1.19). Si bien esta ruta es relativamente simple y mantiene la estructura del esqueleto de sílica, la funcionalización produce una disminución del diámetro de los poros y una distribución inhomogénea de los grupos funcionales dependiendo de la difusión del organosilano en los poros.

Este método es uno de los más difundidos ya que se utiliza incluso en matrices inorgánicas no mesoporosas tales como la sílica gel y otros sólidos disponibles comercialmente¹¹⁵.

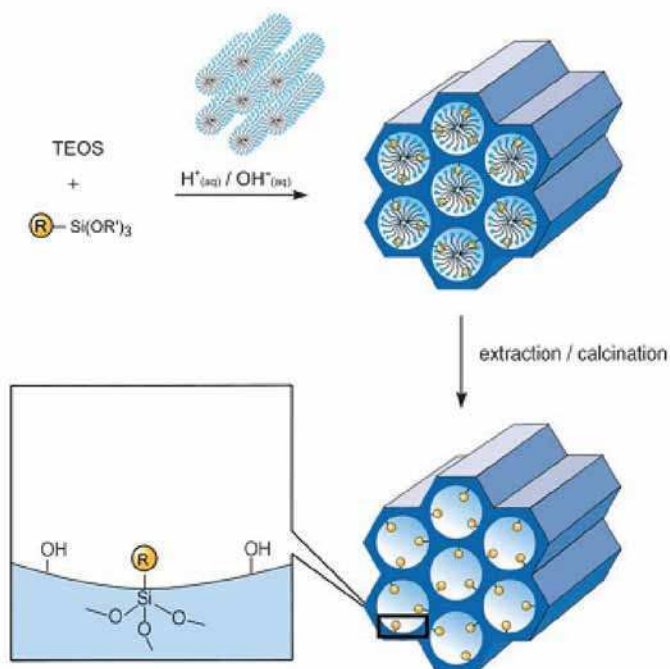
Co-condensación o síntesis directa.

Fig.1.20: Método de síntesis directa o co-condensación para la modificación de sílica mesoporosa. R= grupo funcional orgánico¹¹⁴.

Este método, también denominado *one-pot*, permite obtener sílica mesoporosa híbrida mediante la co-condensación del TEOS y un organosilano $[\text{R-Si(OR')}_3]$ en presencia del agente estructurante (Fig.1.20). Se obtienen así sólidos donde el grupo funcional orgánico R se encuentra homogéneamente distribuido en la matriz y no solamente en los poros como en el caso anterior. Como desventajas se pueden mencionar la disminución del orden de los poros y un rendimiento de funcionalización inferior al 100% (se encuentran diferencias importantes entre la cantidad de grupos funcionales presentes en el sólido y los inicialmente utilizados). Por otra parte se debe regular la cinética de hidrólisis de ambos precursores ya que diferirá en función de los grupos funcionales que acompañen al átomo de silicio. Por último, se debe tener especial precaución en no remover el grupo funcional incorporado en la condensación durante la extracción del surfactante o desmoldado. Este es el método de síntesis utilizado en la preparación de los sólidos utilizados en el presente trabajo por lo que profundizaremos su estudio en los capítulos siguientes.

Organo-sílicas periódicas

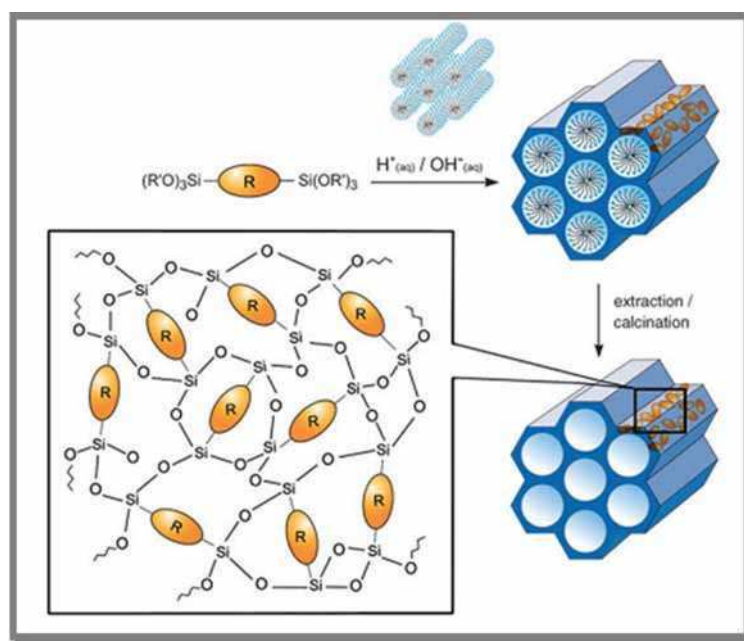


Fig.1.21: Síntesis de organo-sílicas periódicas. R= grupo funcional de interés¹¹⁴.

Este método permite la incorporación de los grupos funcionales dentro de los poros mediante la utilización de precursores organo-silanos bifuncionales junto con el alcóxido TEOS o TMOS (Tetrametoxisilano), dando lugar a la formación de organo-sílicas mesoporosas periódicas (Fig.1.21). De esta manera se obtienen los grupos R en una red tridimensional formada por dos enlaces covalentes y por ende, homogéneamente distribuidos en las paredes de los poros.

1.5.3 Usos de los sólidos mesoporosos híbridos en la química analítica

Las primeras aplicaciones de los sólidos mesoporosos híbridos los muestran como secuestrantes de metales pesados en estudios de remediación de aguas naturales. En estos casos no se estudiaba la capacidad de adsorción del material ni se ensayaba la recuperación de los metales adsorbidos, por lo que poco se sabía sobre la vida útil de estos sorbentes. Entre estos trabajos podemos mencionar el realizado en 1998 por Mercier y colaboradores¹¹⁶ quienes demostraron la efectividad de los sólidos de sílica mesoporosa funcionalizada con 3-aminopropilos y 3-mercaptopropilos para la adsorción de Hg(II). Este trabajo no estudió interferentes en la adsorción ni posibles eluyentes de recuperación del metal. El mismo grupo utilizó luego los sólidos mesoporosos para la modificación de

electrodos con el objetivo de preconcentrar metales pesados por voltametría con electrodos de carbón^{117, 118}. En el año 2000 Seneviratne y Cox¹¹⁹ presentan el primer trabajo en el que estos sólidos se aplican a la preconcentración del tipo SPE. Los autores muestran la adsorción de Ni(II) en sílica mesoporosa funcionalizada con dimetilglioxima en un sistema de extracción en fase sólida “*en batch*” con detección por ICP-OES del eluido. Sin embargo, es nuestro grupo de trabajo quien presenta por primera vez en el año 2008³² un sistema FI-SPE con detección espectrofotométrica para la especiación de Cr(VI) en línea utilizando un solo paso para la elución, detección y reacondicionamiento del sólido.

En rigor, las mayores dificultades que presenta el uso de sólidos híbridos mesoporosos con fines analíticos radica en la falta de especificidad para la adsorción cuantitativa de un compuesto dado, y en la dificultad para la elución cuantitativa del compuesto. A esto debe sumarse la necesidad de alcanzar los altos factores de enriquecimiento que demanda el análisis de vestigios, objetivo de este trabajo, y la necesidad del análisis automático (o automatizable) “en línea” que demanda la analítica moderna.

Es así que en los capítulos que siguen, se mostrarán las estrategias adoptadas para sortear las dificultades señaladas más arriba. Estas estrategias se basan en la oportunidad única que brindan los sistemas en flujo de trabajar con tiempos controlados y reproducibles. Esta particularidad nos ha permitido lograr especificidad (o al menos selectividad) para la adsorción y desorción de analitos “target”, aumentar los factores de enriquecimiento, operar “en línea”, utilizar diferentes detectores (continuos y discretos) y preservar la vida útil del sólido por control estricto de los tiempos de contacto analito/adsorbente y analito adsorbido/eluyente.

1.6 Bibliografía

1. Gary D. Christian Evolution and revolution in quantitative analysis. *Anal. Chem.* **1**, 532-538 (1995).
2. Daniel C. Harris *Análisis Químico Cuantitativo. 3ª edición* (2006). (Editorial Reverté: Barcelona, España).
3. Carasek, E., Tonjes, J. & Scharf, M. A liquid-liquid microextraction system for Pb and Cd enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Química Nova* **25**, 748-752 (2002).
4. Pena-Pereira, F., Lavilla, I. & Bendicho, C. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **64**, 1-15 (2009).
5. Benkhedda, K., Infante, H., Adams, F. & Ivanova, E. Inductively coupled plasma mass spectrometry for trace analysis using flow injection on-line preconcentration and time-of-flight mass analyser. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **21**, 332-342 (2002).
6. Agrawal, Y. Liquid-liquid extraction, separation, preconcentration, and ICP-AES determination of lanthanum and cerium with W-phenyl-(1,2-methanofullerene C₆₀)₆₁-formohydroxamic acid. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures* **12**, 545-570 (2004).
7. Ferreira, S. et al. Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques. *Journal of Hazardous Materials* **145**, 358-367 (2007).
8. Hiraide, M. Multielement preconcentration of trace heavy metals in water by coprecipitation and flotation with indium hydroxide for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry* **52**, 804-807 (1980).
9. Cundeva, K., Stafilov, T. & Atanasov, S. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of copper and manganese after a preconcentration by precipitate flotation. *Analisis* **24**, 371-374 (1996).
10. Pavlovska, G., Cundeva, K. & Stafilov, T. Flotation preconcentration of cobalt and nickel by lead(II) hexamethylenedithiocarbamate. *Separation Science and Technology* **35**, 2663-2677 (2000).
11. Hosseini, M. & Hashemi-Moghaddam, H. Flotation-spectrophotometric determination of Ag(I) at the 10⁻⁷ mol L⁻¹ level using iodide and ferroin as an ion-associate. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **26**, 1529-1532 (2005).
12. Li, C., Xu, W., Li, S. & Yan, Y. Spectrophotometric determination of trace Cu, Ag, Pb, Cd in high salt samples with toluene flotation of metal ions-iodine anion-methylene blue association complex. *Yejin Fenxi/ Metallurgical Analysis* **27**, 75-77 (2007).
13. Karimi, H. et al. Development of a selective and sensitive flotation method for determination of trace amounts of cobalt, nickel, copper and iron in environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* **151**, 26-32 (2008).
14. Hiraide, M. Multielement preconcentration of trace heavy metals in water by coprecipitation and flotation with indium hydroxide for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry* **52**, 804-807 (1980).
15. Kagaya, S., Miwa, S., Mizuno, T. & Tohda, K. Rapid coprecipitation technique using yttrium hydroxide for the preconcentration and separation of trace elements in saline water prior to their ICP-AES determination. *Analytical Sciences* **23**, 1021-1024 (2007).
16. Tuzen, M. & Soylak, M. Multi-element coprecipitation for separation and enrichment of heavy metal ions for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials* **162**, 724-729 (2009).

17. Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknam, K., Niknam, E. & Soylak, M. Development of efficient method for preconcentration and determination of copper, nickel, zinc and iron ions in environmental samples by combination of cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry. *Central European Journal of Chemistry* **7**, 148-154 (2009).
18. Shemirani, F., Jamali, M., Kozani, R. & Salavati-Niasari, M. Cloud point extraction and preconcentration for the determination of Cu and Ni in natural water by flame atomic absorption spectrometry. *Separation Science and Technology* **41**, 3065-3077 (2006).
19. Shokrollahi, A., Ghaedi, M., Gharaghani, S., Fathi, M. & Soylak, M. Cloud point extraction for the determination of copper in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry. *Quimica Nova* **31**, 70-74 (2008).
20. Yamini, Y., Faraji, M., Shariati, S., Hassani, R. & Ghambarian, M. On-line metals preconcentration and simultaneous determination using cloud point extraction and inductively coupled plasma optical emission spectrometry in water samples. *Analytica Chimica Acta* **612**, 144-151 (2008).
21. Camel, V. Solid-phase extraction. *Sample Preparation for Trace Element Analysis Volume 41*, 393-457 (2003).
22. Camel, V. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **58**, 1177-1233 (2003).
23. Lemos, V. et al. New materials for solid-phase extraction of trace elements. *Applied Spectroscopy Reviews* **43**, 303-334 (2008).
24. Ruzicka, J. & Hansen, E.H. Flow injection analyses : Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Analytica Chimica Acta* **78**, 145-157 (1975).
25. FIA_Database -- View. en <www.fialab.com>
26. Hansen, E. & Miró, M. How flow-injection analysis (FIA) over the past 25 years has changed our way of performing chemical analyses. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **26**, 18-26 (2007).
27. *Advances in Flow Analysis*. (Wiley-VHC: Weinheim, Alemania, 2008).
28. Skeggs, L. An automatic method for colorimetric analysis. *Analytical Chemistry* **54**, 2390-2392 (1957).
29. Gotto, M. Monitoring of environmental water using continuous flow. *Trends in Analytical Chemistry* **2**, 92-94 (1983).
30. Watari, H., Cunningham, L. & Freisier, H. Automated system for solvent extraction kinetic studies. *Analytical Chemistry* **54**, 2390-2392 (1982).
31. De Marco, R. & Martizano, J. Response of a copper(II) and iron(III) ion-selective electrode bielelectrode array in saline media. *Talanta* **75**, 1234-1239 (2008).
32. Redondo, R., MacHado, V., Baeza, M., Lafuente, J. & Gabriel, D. On-line monitoring of gas-phase bioreactors for biogas treatment: Hydrogen sulfide and sulfide analysis by automated flow systems. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **391**, 789-798 (2008).
33. Stenholm, Å., Eriksson, E., Lind, O. & Wigilius, B. Comparison of continuous flow analysis including photometric detection and ion-selective electrode potentiometry for the measurement of ammonium nitrogen in wastewater. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **88**, 165-176 (2008).
34. Gao, H., Wang, C., Jia, J. & Zhang, Y. Continuous flow analysis combined with a light-absorption ratio variation approach for determination of copper at ng/ml level in natural water. *Analytical Sciences* **23**, 655-659 (2007).
35. J. Ruzicka & Marshall, G. Sequential injection: A new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays. *Analytica Chimica Acta* **237**, 329-343
36. *Advances in Flow Injection Analysis and Related Techniques*. **54**, (Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2008).
- 36-a Trojanowicz, M. , *Advances in Flow Analysis*, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.

- KGaA) 2008
37. Giné, M., Bergamin Filho, H. & Zagatto, E. Simultaneous determination of nitrate and nitrite by flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta* **114**, (1980).
 38. Krug, F., H. Bergamin Filho & Zagatto, E. Commutation in flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta* **179**, (1986).
 39. Reis, B., Giné, M., Zagatto, E., Lima, J. & Lapa, R. Multicommutation in flow analysis. 1. Binary sampling: Concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plants digests. *Analytica Chimica Acta* **392**, 265-272 (1994).
 40. Cerdà, V., Forteza, R. & Estela, J. Potential of multisyringe flow-based multicommutated systems. *Analytica Chimica Acta* **600**, 35-45 (2007).
 41. Cerdà, V. et al. Flow techniques in water analysis. *Talanta* **50**, 695-705 (1999).
 42. Lapa, R., Lima, J. & Zagatto, E. Multi-pumping in flow analysis: Concepts, instrumentation, potentialities. *Analytical Chemistry* **466**, 125-132 (2002).
 43. Sarbeck, J.R., John, P.A.S. & Winefordner, J.D. Measurement of microsamples in atomic emission and atomic fluorescence flame spectrometry. *Microchimica Acta* **60**, 55-64 (1972).
 44. Dakova, I., Karadjova, I., Georgieva, V. & Georgiev, G. Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury. en <<http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-58149243240&partnerID=40>>
 45. Ahmed, S. Alumina physically loaded by thiosemicarbazide for selective preconcentration of mercury(II) ion from natural water samples. *Journal of Hazardous Materials* **156**, 521-529 (2008).
 46. Ashkenani, H., Dadfarnia, S., Shabani, A., Jaffari, A. & Behjat, A. Preconcentration, speciation and determination of ultra trace amounts of mercury by modified octadecyl silica membrane disk/electron beam irradiation and cold vapor atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials* **161**, 276-280 (2009).
 47. Pourreza, N. & Ghanemi, K. Determination of mercury in water and fish samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on agar modified with 2-mercaptobenzimidazole. *Journal of Hazardous Materials* **161**, 982-987 (2009).
 48. Matusiewicz, H. & Krawczyk, M. Determination of trace amounts of bismuth by in-situ trapping hydride generation flame atomic absorption spectrometry. *Chemia Analityczna* **52**, 565-578 (2007).
 49. Matusiewicz, H. & Krawczyk, M. Determination of total antimony and inorganic antimony species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry: A new way to (ultra)trace speciation analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 43-53 (2007).
 50. Pedro, J., Stripekis, J., Bonivardi, A. & Tudino, M. Determination of tellurium at ultra-trace levels in drinking water by on-line solid phase extraction coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometer. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **63**, 86-91 (2008).
 51. Kim, M., Stripeikis, J. & Tudino, M. Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **64**, 500-505 (2009).
 52. Wang, J., Hansen, E. & Miró, M. Sequential injection-bead injection-lab-on-valve schemes for on-line solid phase extraction and preconcentration of ultra-trace levels of heavy metals with determination by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **499**, 139-147 (2003).

53. Long, X., Miró, M. & Hansen, E. Universal approach for selective trace metal determinations via sequential injection-bead injection-lab-on-valve using renewable hydrophobic bead surfaces as reagent carriers. *Analytical Chemistry* **77**, 6032-6040 (2005).
54. Wang, J., Hansen, E. & Miró, M. Sequential injection-bead injection-lab-on-valve schemes for on-line solid phase extraction and preconcentration of ultra-trace levels of heavy metals with determination by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **499**, 139-147 (2003).
55. Yu, Y., Du, Z. & Wang, J. The development of a miniature atomic fluorescence spectrometric system in a lab-on-valve for mercury determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22**, 650-656 (2007).
56. Miró, M., Hartwell, S., Jakmunee, J., Grudpan, K. & Hansen, E. Recent developments in automatic solid-phase extraction with renewable surfaces exploiting flow-based approaches. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **27**, 749-761 (2008).
57. Ruzicka, J. The second coming of flow-injection analysis. *Analytica Chimica Acta* **261**, 3-10 (1992).
58. M.B. Tudino & Fernando Iñón Theoretical aspects of Flow Analysis. *Advances in Flow Analysis* (2008).
59. Zerbinati, O. Clean-up procedure for the determination of inorganic anions by ion chromatography. *Journal of Chromatography A* **706**, 137-140 (1995).
60. Slobodnik, J. et al. On-line solid-phase extraction-liquid chromatography-particle beam mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry of carbamate pesticides. *Analyst* **121**, 1327-1334 (1996).
61. Fritz, J.S. & Macka, M. Solid-phase trapping of solutes for further chromatographic or electrophoretic analysis. *Journal of Chromatography A* **902**, 137-166 (2000).
62. Yamini, Y., Alizadeh, N. & Shamsipur, M. Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of mercury(II) using octadecyl silica membrane disks modified by hexathia-18-crown-6-tetraone and cold vapour atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **355**, 69-74 (1997).
63. Izatt, R., Bradshaw, J. & Bruening, R. Accomplishment of difficult chemical separations using solid phase extraction. *Pure and Applied Chemistry* **68**, 1237-1241 (1996).
64. Shamsipur, M., Ghiasvand, A., Sharghi, H. & Naeimi, H. Solid phase extraction of ultra trace copper(II) using octadecyl silica membrane disks modified by a naphthol-derivative Schiff's base. *Analytica Chimica Acta* **408**, 271-277 (2000).
65. Wang, J. & Hansen, E. On-line sample-pre-treatment schemes for trace-level determinations of metals by coupling flow injection or sequential injection with ICP-MS. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **22**, 836-846 (2003).
66. Su, C., Li, T. & Sun, Y. Online in-tube solid-phase extraction using a nonfunctionalized PVC tube coupled with ICPMS for in vivo monitoring of trace metals in rat brain microdialysates. *Analytical Chemistry* **80**, 6959-6967 (2008).
67. Camel, V. Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **58**, 1177-1233 (2003).
68. Zheng, H., Geng, T. & Hu, L. Selective solid-phase extraction of Hg(II) using silica gel surface - Imprinting technique. *Chemia Analityczna* **53**, 673-688 (2008).
69. Ince, M., Kaplan, O. & Yaman, M. Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Copper in Mineral Waters with 4-(2-Pyridyl-Azo) Resorcinol-Loaded Amberlite XAD-7 and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Water Environment Research* **80**, 2104-2110 (2008).
70. Liu, Y., Liang, P. & Guo, L. Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as

- sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta* **68**, 25-30 (2005).
71. Hang, C., Hu, B., Jiang, Z. & Zhang, N. Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples using a modified nanometer-sized alumina packed micro-column by flow injection combined with ICP-OES. *Talanta* **71**, 1239-1245 (2007).
 72. Du, D. et al. Stripping voltammetric analysis of organophosphate pesticides based on solid-phase extraction at zirconia nanoparticles modified electrode. *Electrochemistry Communications* **10**, 686-690 (2008).
 73. Vassileva, E., Proinova, I. & Hadjiivanov, K. Solid-phase extraction of heavy metal ions on a high surface area titanium dioxide (anatase). *Analyst* **121**, 607-612 (1996).
 74. Liu, Y., Guo, Y., Meng, S., Feng, F. & Chang, X. Determination of trace heavy metals in waters by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with 2,4-dinitrophenyldiazoaminoazobenzene on Amberlite XAD-2. *Microchimica Acta* **157**, 209-214 (2007).
 75. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56-58 (1991).
 76. Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. & Beck, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710-712 (1992).
 77. Tuzen, M., Turkekul, I., Hasdemir, E., Mendil, D. & Sari, H. Atomic absorption spectrometric determination of trace metal contents of mushroom samples from Tokat, Turkey. *Analytical Letters* **36**, 1401-1410 (2003).
 78. Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603-605 (1993).
 79. Trojanowicz, M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **25**, 480-489 (2006).
 80. Liu, X., Ji, Y., Zhang, Y., Zhang, H. & Liu, M. Oxidized multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase microextraction fiber for determination of phenols in aqueous samples. *Journal of Chromatography A* **1165**, 10-17 (2007).
 81. Li, L., Huang, Y., Wang, Y. & Wang, W. Hemimicelle capped functionalized carbon nanotubes-based nanosized solid-phase extraction of arsenic from environmental water samples. *Analytica Chimica Acta* **631**, 182-188 (2009).
 82. Li, L., Huang, Y., Wang, Y. & Wang, W. Hemimicelle capped functionalized carbon nanotubes-based nanosized solid-phase extraction of arsenic from environmental water samples. *Analytica Chimica Acta* **631**, 182-188 (2009).
 83. Gil, R. et al. Application of multi-walled carbon nanotubes as substrate for the on-line preconcentration, speciation and determination of vanadium by ETAAS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22**, 1290-1295 (2007).
 84. Munoz, J., Gallego, M. & Valcarcel, M. Speciation of organometallic compounds in environmental samples by gas chromatography after flow preconcentration on fullerenes and nanotubes. *Analytical Chemistry* **77**, 5389-5395 (2005).
 85. Liang, P., Liu, Y., Guo, L., Zeng, J. & Lu, H. Multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the preconcentration of trace metal ions and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19**, 1489-1492 (2004).
 86. Tuzen, M., Saygi, K.O. & Soylak, M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Hazardous Materials* **152**, 632-639 (2008).
 87. Baena, J.R., Gallego, M. & Valcárcel, M. Fullerenes in the analytical sciences. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **21**, 187-198 (2002).
 88. Kroto, H., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. & Smalley, R.E. C60:

- Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162-163 (1985).
89. Robinson, A.P.G. et al. Exposure mechanism of fullerene derivative electron beam resists. *Chemical Physics Letters* **312**, 469-474 (1999).
 90. Da Ros, T. & Prato, M. Medicinal chemistry with fullerenes and fullerene derivatives. *Chemical Communications* 663-669 (1999).
 91. Jinno, K., Tanabe, K., Saito, Y. & Nagashima, H. Separation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons With Various C₆₀ Fullerene Bonded Silica Phases in Microcolumn Liquid Chromatography. *Analyst* **122**, 787-791 (1997).
 92. Gavalas, V.G. & Chaniotakis, N.A. [60]Fullerene-mediated amperometric biosensors. *Analytica Chimica Acta* **409**, 131-135 (2000).
 93. Petit De Pena, Y., Gallego, M. & Valcarcel, M. Fullerene: A sensitive and selective sorbent for the continuous preconcentration and atomic absorption determination of cadmium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **12**, 453-457 (1997).
 94. De Pena, Y., Gallego, M. & Valcarcel, M. Preconcentration of copper traces on C₆₀-C₇₀ fullerenes by formation of ion pairs and chelates. *Analytical Chemistry* **67**, 2524-2529 (1995).
 95. Baena, J., Gallego, M. & Valcarcel, M. Speciation of lead in environmental waters by preconcentration on a new fullerene derivative. *Analytical Chemistry* **74**, 1519-1524 (2002).
 96. Qiao, F., Sun, H., Yan, H. & Row, K. Molecularly Imprinted Polymers for Solid Phase Extraction. *Chromatographia* **64**, 625-634 (2006).
 97. Rao, T., Daniel, S. & Gladis, J. Tailored materials for preconcentration or separation of metals by ion-imprinted polymers for solid-phase extraction (IIP-SPE). *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **23**, 28-35 (2004).
 98. Nishide, H. & Tsuchida, E. Selective adsorption of metal ions on poly(4-vinylpyridine) resins in which the ligand chain is immobilized by crosslinking. *Die Makromolekulare Chemie* **177**, 2295-2310 (1976).
 99. Wulff, G. Molecular Imprinting in Cross-Linked Materials with the Aid of Molecular Templates: A Way towards Artificial Antibodies. *Angewandte Chemie International Edition in English* **34**, 1812-1832 (1995).
 100. Otero-Romani, J., Moreda-Pineiro, A., Bermejo-Barrera, P. & Martin-Esteban, A. Synthesis, characterization and evaluation of ionic-imprinted polymers for solid-phase extraction of nickel from seawater. *Analytica Chimica Acta* **630**, 1-9 (2008).
 101. Zhu, X., Cui, Y., Chang, X., Zou, X. & Li, Z. Selective solid-phase extraction of lead(II) from biological and natural water samples using surface-grafted lead(II)-imprinted polymers. *Microchimica Acta* **Artículo en prensa**, 1-8 (2008).
 102. Zhao, J., Han, B., Zhang, Y. & Wang, D. Synthesis of Zn(II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application. *Analytica Chimica Acta* **603**, 87-92 (2007).
 103. Chang X. et al. Solid-phase extraction of iron(III) with an ion-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. *Talanta* **71**, 38-43 (2007).
 104. Kang S., Lee, J. & Kim, K. Biosorption of Pb(II) from synthetic wastewater onto *Pseudomonas aeruginosa*. *International Journal of Environment and Pollution* **34**, 195-202 (2008).
 105. Menegário, A.A., Smichowski, P. & Polla, G. On-line preconcentration and speciation analysis of Cr(III) and Cr(VI) using baker's yeast cells immobilised on controlled pore glass. *Analytica Chimica Acta* **546**, 244-250 (2005).
 106. Cantu, V., Garza-Gonzalez, M., De La Rosa, J. & Loredó-Medrano, J. *Biosorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ in a fixed bed column with immobilised *Chorella* sp. biomass.* **58**, (2008).
 107. Tuzen, M. & Soylak, M. Column solid-phase extraction of nickel and silver in

- environmental samples prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials* **Artículo en prensa**, (2008).
108. Türker, A.R. New Sorbents for Solid-Phase Extraction for Metal Enrichment. *CLEAN - Soil, Air, Water* **35**, 548-557 (2007).
 109. Moscofian, A.S. & Airoidi, C. Synthesized layered inorganic-organic magnesium organosilicate containing a disulfide moiety as a promising sorbent for cations removal. *Journal of Hazardous Materials* **160**, 63-69 (2008).
 110. Zhai, Y. et al. Selective Determination of Trace Mercury (II) after Preconcentration with 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol-Modified Nanometer-Sized SiO₂ Particles from Sample Solutions. *Microchimica Acta* **154**, 253-259 (2006).
 111. Kanatzidis, M. Beyond Silica: Nonoxidic Mesoporous Materials. *Advanced Materials* **19**, 1165-1181 (2007).
 112. Brinker, C.J. & Scherer, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (Academic Press Limited.: San Diego, CA., 1990).
 113. Huo, Q. et al. Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chemistry of Materials* **6**, 1176-1191 (1994).
 114. Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J. & Fröba, M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 3216-3251 (2006).
 115. Jiang, N., Chang, X., Zheng, H., He, Q. & Hu, Z. Selective solid-phase extraction of nickel(II) using a surface-imprinted silica gel sorbent. *Analytica Chimica Acta* **577**, 225-231 (2006).
 116. Mercier, L. & Pinnavaia, T. Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: Factors affecting Hg(II) uptake. *Environmental Science and Technology* **32**, 2749-2754 (1998).
 117. Walcarius, A., Despas, C., Trens, P., Hudson, M. & Bessiere, J. Voltammetric in situ investigation of an MCM-41-modified carbon paste electrode - A new sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **453**, 249-252 (1998).
 118. Walcarius, A., Luthi, N., Blin, J., Su, B. & Lamberts, L. Electrochemical evaluation of polysiloxane-immobilized amine ligands for the accumulation of copper(II) species. *Electrochimica Acta* **44**, 4601-4610 (1999).
 119. Seneviratne, J. & Cox, J.A. Sol-gel materials for the solid phase extraction of metals from aqueous solution. *Talanta* **52**, 801-806 (2000).

Reactivos, Materiales y Métodos

Capítulo 2

Índice del capítulo

Materiales y Reactivos	43
2.1 Síntesis y caracterización de sólidos híbridos mesoporosos basados en sílica.	43
2.1.1 Sólidos funcionalizados con 3-aminopropilos (APS)	43
2.1.2 Sólidos funcionalizados con 3-mercaptopropilos (MPS)	43
2.1.3 Sólidos funcionalizados con N-(2-aminoetil) 3-aminopropilos (NN).....	43
2.2 Estudios cinéticos de adsorción de iones metálicos sobre los sólidos mesoporosos híbridos de sílica: Modelado.....	44
2.3 Determinación de formas inorgánicas de Cromo.....	45
2.3.1 Preconcentración y determinación de ultravestigios de Cr(VI) en línea con elución, detección colorimétrica y regeneración de sólido en un solo paso.	45
2.3.2 Separación selectiva, preconcentración y valoración de Cr(VI) por FI-SPE-ETAAS.....	45
2.3.3 Determinación de formas inorgánicas de Vanadio (IV, V).	45
2.4 Estudio comparativo de performance de los sólidos APS, MPS y NN para la adsorción de los metales del grupo IB [Cu(II), Ag (I) y Au (III)] y aplicaciones analíticas.	46
Sistema Ag+NN:	46
Procedimientos.....	48
2.5 Síntesis y caracterización de los sólidos mesoporosos híbridos de sílica.	48
2.5.1 Síntesis de APS y NN:.....	48
2.5.2 Síntesis de MPS	49
2.5.3 Caracterización por SEM.....	49
2.5.4 Caracterización por FTIR	49
2.5.5 Caracterización por DRX	49
2.6 Estudio del pH óptimo de adsorción de los iones metálicos sobre los sólidos mesoporosos híbridos de sílica.	50
2.6.1 Estudio de la capacidad máxima de adsorción de los sólidos mesoporosos.....	50
2.6.2 Estudio cinético de adsorción de iones metálicos sobre los sólidos mesoporosos híbridos de sílica. Modelado.....	50
2.7 Determinación de formas inorgánicas de cromo.....	51
2.7.1 Preconcentración y determinación de ultratrazas de Cr (VI) en línea con elución y detección colorimétrica en un solo paso.....	51
2.7.2 Separación selectiva, preconcentración y determinación de Cr(VI) por FI-SPE-ETAAS.....	53
2.8 Determinación de formas inorgánicas de vanadio (IV, V).....	54
2.9 Estudio comparativo de la performance de los sólidos APS, MPS y NN para la adsorción de los metales del grupo IB [Cu(II), Ag (I) y Au (III)] y aplicaciones analíticas.	56
2.10 Bibliografía	57

Materiales y Reactivos

2.1 Síntesis y caracterización de sólidos híbridos mesoporosos basados en sílica.

2.1.1 Sólidos funcionalizados con 3-aminopropilos (APS)

Se utilizó como precursor de todos los sólidos el tetraetilortosilicato de sodio (TEOS) 98% ($M = 208.33$, $d = 0.934 \text{ g mL}^{-1}$) y como surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) ($M = 364.46$). En el caso de APS se empleó para la funcionalización 3-aminopropiltriethoxisilano (APTES) ($M = 221.37$, $d = 0.942$). Todos los reactivos utilizados fueron Sigma–Aldrich (St.Louis, MO, USA). La solubilización de los precursores se realizó con etanol absoluto p.a. ACS ISO (Merck, KGaA, Darmstadt, Alemania). La solución de NaOH 0.1 mol L^{-1} se obtuvo disolviendo 0.4 g de NaOH p.a. (Merck) en 100 mL de agua deionizada (DIW) proveniente de sistema de deionización MilliQ ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, Milli-Q Water system, Millipore, Bedford, MA, USA). Para la extracción del surfactante se utilizó una solución de HCl 1.0 mol L^{-1} en etanol absoluto, el cual se preparó a partir de 8.3 mL de HCl (c) p.a (Merck) en 100 mL finales.

Los sólidos se lavaron con agua DIW y etanol absoluto.

2.1.2 Sólidos funcionalizados con 3-mercaptopropilos (MPS)

Los reactivos utilizados para la síntesis de los sólidos MPS fueron los descritos en la sección 2.1.1 exceptuando la base y el precursor organosilano. En este caso se utilizó NH_4OH p.a. 25%p/v (Merck) y 3-mercaptopropiltriethoxisilano (MPTS) 95% p/v (Sigma-Aldrich) como funcionalizante.

2.1.3 Sólidos funcionalizados con N-(2-aminoetil) 3-aminopropilos (NN)

Estos sólidos fueron sintetizados utilizando los mismos reactivos que en el caso de APS, excepción hecha del funcionalizante que fue N-(2-aminoetil) 3-aminopropiltriethoxisilano p.a. (AEAPTS, $d = 1.03 \text{ g cm}^{-3}$).

2.2 Estudios cinéticos de adsorción de iones metálicos sobre los sólidos mesoporosos híbridos de sílica: Modelado

Todas las soluciones se prepararon con DIW.

Patrón de Cr(VI) (1000 mg L⁻¹): Se disolvieron de 0.2829g de dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇, Merck) en 100 mL finales de DIW.

Patrón de Cr(III) (1000 mg L⁻¹): Se disolvieron 0.7696 g de nitrato de cromo (III) nonahidratado (Cr(NO₃)₃·9 H₂O, Merck) en 100 mL finales de DIW.

Patrón de V(V) (1000 mg L⁻¹): Se preparó una solución patrón de Vanadio(V) a partir de 0.2296 g de metavanadato de amonio 99.999% (Merck), 0.1 mL de HNO₃(c) y se llevó a volumen 100 mL con DIW.

Patrón de V(IV) (1000 mg L⁻¹): La solución de V(IV) fue preparada disolviendo 0.4968 g de sulfato de vanadilo pentahidratado (VOSO₄ · 5 H₂O) 99.99% (Merck), 0.2mL de H₂SO₄ (c) en 100 mL de DIW.

Patrón de Cu(II) (1000 mg L⁻¹): Se preparó disolviendo 0.3928 g de sulfato de cobre pentahidratado 99.99% p/p (CuSO₄ · 5 H₂O) en 100 mL finales.

Patrón de Ag(I) (1000 mg L⁻¹): La solución patrón de plata se preparó disolviendo 0.1574 g de nitrato de plata p.a. (AgNO₃, Merck) en DIW con el agregado de 0.1 mL de HNO₃ (c) y llevando a 100 mL finales. La solución fue almacenada en frascos Nalgene®color caramelo (Nalge, Rochester, NY, USA).

Patrón de Au(III) (1000 mg L⁻¹): Fue utilizado el patrón comercialmente disponible de Au(III) presente como complejo tetracloroaurico [AuCl₄]⁻ (1000 mg L⁻¹) (Sigma-Aldrich).

Los patrones intermedios fueron preparados diariamente mediante adecuada dilución de los estándares descriptos anteriormente, el control del pH del medio ácido se realizó agregando los volúmenes adecuados de HCl 30% p/v , NaOH 1 mol L⁻¹, según correspondiera, exceptuando el NH₃ concentrado utilizado para alcalinizar las soluciones de oro, plata y cobre.

2.3 Determinación de formas inorgánicas de Cromo.

2.3.1 Preconcentración y determinación de ultravestigios de Cr(VI) en línea con elución, detección colorimétrica y regeneración de sólido en un solo paso.

Solución de HCl 1 mol L⁻¹: Se diluyeron 10 mL de HCl calidad Suprapur 30% p/v (Merck) en 100 mL finales.

Solución de H₂SO₄ 9 mol L⁻¹: Se diluyeron en baño de hielo 50 mL de ácido sulfúrico (c) p.a. (Merck) en 100 mL finales.

Reactivo colorimétrico (RC): Esta solución (eluyente y reactivo colorimétrico) fue preparada disolviendo 0.200 g de 1,5-Difenilcarbazida p.a. (DPC, Merck) en 25 mL de acetona p.a. (Merck). Se ajustó la concentración de ácido sulfúrico por adición de 1.1 mL de H₂SO₄ 9 mol L⁻¹ y se llevó a 100 mL finales con DIW.

Todas las soluciones fueron sonicadas durante 15 minutos para eliminar gases disueltos los que pueden interferir las valoraciones colorimétricas en flujo.

2.3.2 Separación selectiva, preconcentración y valoración de Cr(VI) por FI-SPE-ETAAS

Solución eluyente: El eluyente de Cr(VI) se preparó disolviendo 0.700 g de cloruro de hidroxilamonio (CH) (Merck) en 100 mL de solución de HCl 1.0 mol L⁻¹.

2.3.3 Determinación de formas inorgánicas de Vanadio (IV, V).

Solución eluyente: la solución de clorhidrato de hidroxilamonio (CH) 0.1 mol L⁻¹ en 0.5 mol L⁻¹ de HCl se elaboró disolviendo 0.6949 g de CH en 5.3 mL de HCl Suprapur 30% p/v y llevando a volumen final de 100 mL con DIW.

*Solución de NH₃ 5*10⁻³ mol L⁻¹*: Se diluyó una cantidad adecuada de NH₄OH 25% v/v p.a. (Merck) en DIW. Esta solución fue preparada diariamente para preservar su concentración.

2.4 Estudio comparativo de performance de los sólidos APS, MPS y NN para la adsorción de los metales del grupo IB [Cu(II), Ag (I) y Au (III)] y aplicaciones analíticas.

Sistema Cu+APS:

Eluyente: La solución de HCl 1.0 mol L^{-1} en agua fue preparada mediante la dilución de 10.6 mL de HCl Suprapur 30% (Merck) en 100 mL finales de agua MilliQ.

Sistema Ag+NN:

Eluyente: Se utilizó como eluyente una solución de 0.1 mol L^{-1} de HCl preparada por dilución de 1.1 mL de HCl Suprapur 30% (Merck) en 100 mL finales.

Sistema Au+MPS:

Eluyente: Se utilizó una solución de tiourea 3%p/v en HCl 0.05 mol L^{-1} preparada disolviendo 3.00 g de tiourea p.a. (Merck) en 50 mL de DIW. A esta solución se adicionaron 0.53 mL de HCl Suprapur 30% p/v (Merck) y se llevaron a 100 mL. Esta solución fue renovada diariamente debido a la rápida descomposición de la tiourea.

Materiales y equipamiento:

Todo el material de vidrio y de polipropileno fue lavado cuidadosamente antes de su utilización por inmersión en un baño de HNO_3 al 10% v/v durante 24 hs y luego enjuagado varias veces con agua proveniente de un equipo de ósmosis inversa y DIW luego.

Las diluciones de baja concentración de todos los mensurandos se realizaron en matraces de Nalgene® (Nalge, Rochester, NY, USA).

Las mediciones de microvolúmenes para la preparación de soluciones se realizaron con pipetas automáticas de succión (Eppendorf AG, Hamburgo, Alemania).

El desgasado de las soluciones se realizó con un lavador ultrasónico TestLab (Buenos Aires, Argentina).

Los experimentos cinéticos se realizaron con un agitador magnético VarioMag (modelo Mono, H+P Labortechnik, Alemania), bandeja rotatoria Edmund Bühler (modelo Swip

KM-2), jeringa de 1000 μL Hamilton (Springer, USA) y conector Luer para adaptar membranas de nylon de 0.45 μm de diámetro de poro y conectores de polipropileno (Sartorius AG, Goettingen, Alemania).

Los experimentos en línea fueron realizados utilizando una bomba peristáltica de velocidad variable ISMATEC MS Reglo (Cole-Parmer, Chicago, IL, USA) equipada con tuberías Tygon® (Valco Instruments Co, Austin, Texas, USA). Para la construcción de los sistemas FIA se utilizaron tubos de Teflon® de 0.5 mm de diámetro interno.

Las diferentes conexiones se realizaron con conectores de PEEK de volumen muerto nulo. Se utilizaron válvulas de seis y diez vías (Valco Instruments) de volumen muerto nulo y “*loops*” de inyección de volumen variable.

Las microcolumnas se construyeron en acrílico con una longitud de 3.0 cm y 1.6 cm de diámetro. El interior fue torneado de manera de obtener volúmenes de aproximadamente 8.0 μL . La microcolumna fue ensamblada en los sistemas en flujo mediante conectores hembra 0.28-28.

Como detector espectrofotométrico se utilizó un módulo de detección UV-Vis del HPLC Shimadzu® SPD-AV (Shimadzu, Kyoto, Japón) equipado con una microcelda de flujo de 4 μL e interfaseado a una computadora personal.

Los diferentes pHs se midieron utilizando un pHmetro Boeco BT-500 (Alemania) con un electrodo de vidrio integrado con referencia de Ag/AgCl Jenway (Essex, Inglaterra).

Las valoraciones elementales a nivel de mg L^{-1} se realizaron por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS) con un espectrómetro Shimadzu AA6800 (Kyoto, Japón).

La valoración de analitos en la línea (Sistemas FI-SPE) utilizó como detector un espectrómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS) Shimadzu 6700 (Kyoto, Japón) equipado con un horno de grafito (GFA 6000) y automuestreador (ASC-6000). Se utilizaron hornos de grafito con plataforma y recubrimiento de grafito pirolítico (Shimadzu, modelo 200 – 54525).

Para comunicar el sistema FI-SPE (continuo) con el ETAAS (discreto), se utilizaron válvulas solenoides de tres vías (Cole-Parmer, IL) y volumen muerto nulo. Las válvulas (dos de ellas con una entrada y dos salidas y la tercera con dos entradas y una salida) fueron

conectadas al sistema FI mediante tubos de Teflon® de 0.5 mm de diámetro interno. Se utilizaron además ocho circuitos de “relays” independientes para controlar automáticamente las válvulas y la bomba peristáltica (F. Fernández, tesis doctoral, 1999)¹.

Las microscopías electrónicas de barrido (Scanning Electronic Microscopy, SEM) fueron realizadas con un equipo Zeiss, modelo DSM 982 Gemini. Los difractogramas de rayos X fueron colectados utilizando un goniómetro convencional (Siemens D5000) con una fuente de radiación Cu K α 1. Los espectros infrarrojos fueron obtenidos utilizando un espectrómetro con transformada de Fourier (FTIR) Nicolet Magna 560 y celdas de KBr.

Procedimientos

2.5 Síntesis y caracterización de los sólidos mesoporosos híbridos de sílica.

2.5.1 Síntesis de APS y NN:

Los sólidos APS y NN fueron preparados de acuerdo a la metodología descrita por Fowler y colaboradores^{2,3}. Se disolvieron 0.4 g de CTAB en 5.0 mL de NaOH 0.1 mol L⁻¹ y 17.55 g de agua bidestilada en un recipiente plástico con tapa utilizando un agitador magnético para facilitar la disolución. Se mezclaron las cantidades adecuadas del organosilano correspondiente y TEOS en recipientes separados dando lugar a cuatro mezclas de diferentes proporciones molares de funcionalizante: 5% (m/m), 10% (m/m), 15% (m/m) y 20% (m/m) APTES (o AEAPTS)/TEOS. Todas las mezclas fueron tratadas de la misma manera. Primero se agregó de manera lenta y con vigorosa agitación la mezcla de los precursores a la solución del surfactante. Una vez finalizado el agregado, la mezcla de reacción se agitó durante 24 hs a temperatura ambiente. El sólido obtenido fue filtrado por membrana de 0.45 μ m de diámetro, se lavó varias veces con DIW y etanol absoluto (de manera alternada) y se secó en un desecador al vacío durante 10 horas a 100° C. Luego se extrajo el surfactante mediante un reflujo con una solución de HCl 1 mol L⁻¹ en etanol a 75° C durante 24 hs. Finalmente el sólido fue lavado con porciones alternadas de etanol y DIW y secado al vacío 10 horas a 100° C.

Los sólidos obtenidos mantuvieron la composición molar (1-X) TEOS: X Organosilano: 0.12 CTAB: 0.5 NaOH: 130 H₂O.

2.5.2 Síntesis de MPS

La síntesis *One-pot* de los sólidos MPS se llevó a cabo de acuerdo al trabajo de Walcarius y Delacôte⁴. Consiste en la hidrólisis y condensación de TEOS con MPTMS en medio alcohólico en presencia del agente estructurante (CTAB).

Se utilizaron 2.4 g de CTAB en 50 mL de agua bidestilada y 45 mL de etanol absoluto. A la solución resultante se agregaron 13 mL de amoníaco concentrado. Por otro lado, se mezclaron en un recipiente plástico separado los precursores de silicio en las cantidades necesarias para obtener porcentajes molares de 5-20% m/m. Luego esta solución fue agregada de manera lenta y con agitación vigorosa a la solución del surfactante. Esta mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente por 2 h y luego el sólido resultante fue filtrado por membrana de 0.45 μm . Los procedimientos de lavado y secado se llevaron a cabo de manera análoga a los sólidos APS y NN.

2.5.3 Caracterización por SEM

Todos los sólidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las muestras fueron homogeneizadas en un mortero de ágata. Se secaron en desecador al vacío a temperatura ambiente y se colocaron en portamuestras metálicas para ser medidas.

2.5.4 Caracterización por FTIR

Se prepararon pastillas de KBr con los sólidos a caracterizar. Para ello se tomó una punta de espátula de la muestra y se agregaron unos cristales de KBr seco. Se homogeneizaron los componentes en mortero de ágata de modo de obtener una pastilla delgada que se colocó en el portamuestras del equipo.

2.5.5 Caracterización por DRX

Las muestras fueron desecadas y homogeneizadas en mortero de ágata. Los polvos obtenidos se colocaron en portamuestras de plástico y se midieron en un rango de θ entre 0-4.

2.6 Estudio del pH óptimo de adsorción de los iones metálicos sobre los sólidos mesoporosos híbridos de sílica.

Se estudió el efecto del pH en la adsorción de Cu (II), Ag (I), Au (III), Cr (VI), Cr (III), V(V), V(IV) sobre los sólidos mesoporosos híbridos de sílica. De esta manera se logró obtener la mejor combinación pH óptimo, sólido, porcentaje de funcionalización para cada analito particular. Las experiencias realizadas se describen seguidamente.

Se pesaron 0.05 g de los sólidos mesoporosos APS, MPS y NN con funcionalizaciones variables entre 0-20% (m/m) en viales de vidrio. Luego se colocaron 5 mL de solución 5 mg L⁻¹ de cada uno de los analitos por separado y se varió el pH de las mismas entre 0 y 10 por adición de volúmenes adecuados de HCl e NaOH o según correspondiera. Los viales fueron agitados en bandeja rotatoria a temperatura constante de 25°C y durante 24 hs. Luego se centrifugaron las distintas soluciones durante 10 minutos a 3000 rpm hasta completa decantación de los sólidos. Sobre 2 mL del sobrenadante se determinó la cantidad de analito en solución por absorción atómica con llama (FAAS). En todos los casos se utilizaron las condiciones optimizadas en el instrumento y en la llama de combustión sugeridas por el fabricante. La cantidad adsorbida fue determinada por diferencia entre la concentración mensurada en el sobrenadante y la concentración original.

2.6.1 Estudio de la capacidad máxima de adsorción de los sólidos mesoporosos.

Para el estudio de la capacidad máxima de adsorción de los sólidos mesoporosos funcionalizados y sin funcionalizar (blanco de sílica) se tomaron porciones de 0.1 g del sólido a los que se agregaron 3 mL de soluciones de concentraciones diferentes y crecientes (del orden de los mg L⁻¹) de cada uno de los iones metálicos en estudio, al pH optimizado según el punto anterior.

Se agitó la suspensión durante 24 hs en bandeja rotatoria a temperatura ambiente y luego se centrifugó a 3000 rpm durante 10 minutos hasta lograr un sobrenadante límpido. Se tomaron 2 mL de dicho sobrenadante y se midieron por FAAS.

2.6.2 Estudio cinético de adsorción de iones metálicos sobre los sólidos mesoporosos híbridos de sílica. Modelado.

Para llevar a cabo el estudio cinético de adsorción en “*batch*”, se tomaron alícuotas de 0.1 g de cada sólido que se agitaron con 500 mL de solución de analito de concentración

conocida mediante un agitador magnético. Se tomaron alícuotas de 100 μL del sobrenadante a diferentes tiempos con una jeringa Hamilton con membrana de 0.45 μm de diámetro de poro, la que previno la presencia de partículas de sólido en solución al realizar la determinación por ETAAS.

Los resultados experimentales se analizan en la sección 3.5.

2.7 Determinación de formas inorgánicas de cromo

2.7.1 Preconcentración y determinación de ultratrazas de Cr (VI) en línea con elución y detección colorimétrica en un solo paso.

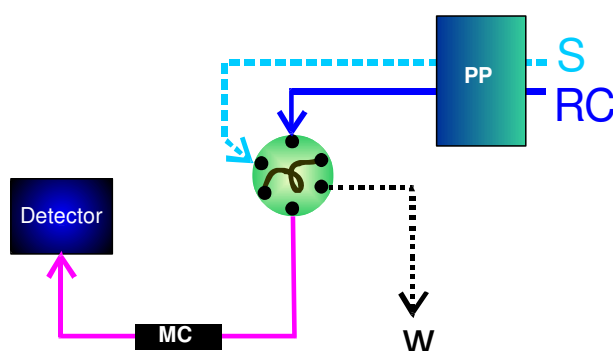


Fig. 2.1: Sistema r-FIA colorimétrico para la preconcentración y detección de Cr(VI) en línea.

Preparación de la microcolumna:

La microcolumna (MC) en la que se empaquetaron los sólidos mesoporosos híbridos para cada una de las valoraciones fue construida utilizando un cilindro de acrílico de 3.0 cm de largo y 1.6 cm de diámetro externo con conectores roscados hembra de 0.25–28. La parte interna de la misma fue perforada para obtener un volumen de lecho de 7,9 μL (10 mm de largo y 1,0 mm de diámetro interno). Las dimensiones de la MC fueron optimizadas a fin de obtener una dispersión mínima de la muestra durante su pasaje por la misma, mínima sobrepresión en el sistema FI y máxima carga del material mesoporoso. Los sólidos fueron introducidos mediante una suspensión en DIW con la asistencia de una jeringa plástica de 10 mL. Para realizar la carga se conectó uno de los lados de la MC a la bomba peristáltica previo a colocar un tapón de espuma de poliestireno y un conector roscado en esa terminal para evitar la pérdida del sólido. Luego se accionó la bomba en posición “aspirar” y se inyectó la suspensión con el sólido por el extremo libre, para luego colocar otro tapón de espuma de poliestireno. De esta manera, el sólido queda “encorsetado” en la columna entre

dos tapones de espuma. Finalmente se colocó el otro conector roscado para el ajuste final a la tubería de PTFE® de 0,5 mm d.i.

Preconcentración y determinación de Cromo

El sistema FIA reverso desarrollado o r-FIA (Fig. 2.1) utiliza a la muestra y/o a los patrones analíticos acondicionados a pH óptimo como solución “*carrier*” que atraviesa la MC por un tiempo de preconcentración determinado ($t_{pc} = 240$ segundos, flujo volumétrico de adsorción = 1 mL min^{-1}). Luego se produce la “inyección” del reactivo colorimétrico (RC) mediante un “*loop*” contenido en la válvula inyectora ($250 \mu\text{L}$, flujo volumétrico de elución = 1 mL min^{-1}). Las muestras/patrones son transparentes en el visible y generan la línea de base. Al inyectar el RC, este atraviesa la microcolumna eluyendo el Cr(VI) por reducción a Cr(III) y formando al mismo tiempo el complejo catiónico rojo Cr(III)-difenilcarbazona que se mide a 548 nm, todo ello en un único paso. Luego se renueva el conteo del t_{pc} con la próxima muestra.

La determinación de Cr(III) se realizó por ETAAS colectando la solución no retenida por el sólido híbrido mesoporoso siendo que el Cr(VI) se retiene cuantitativamente en MC. De esta manera, la solución emergente fue colectada en pequeños recipientes plásticos compatibles con el automuestreador del horno de grafito, midiéndose la concentración de Cr(III) sin utilizar modificadores permanentes de matriz y en hornos de grafito con plataforma. La cuantificación de Cr(III) fue obtenida por interpolación en una curva de calibración obtenida a partir de patrones de Cr(III) que también habían atravesado la columna.

2.7.2 Separación selectiva, preconcentración y determinación de Cr(VI) por FI-SPE-ETAAS.

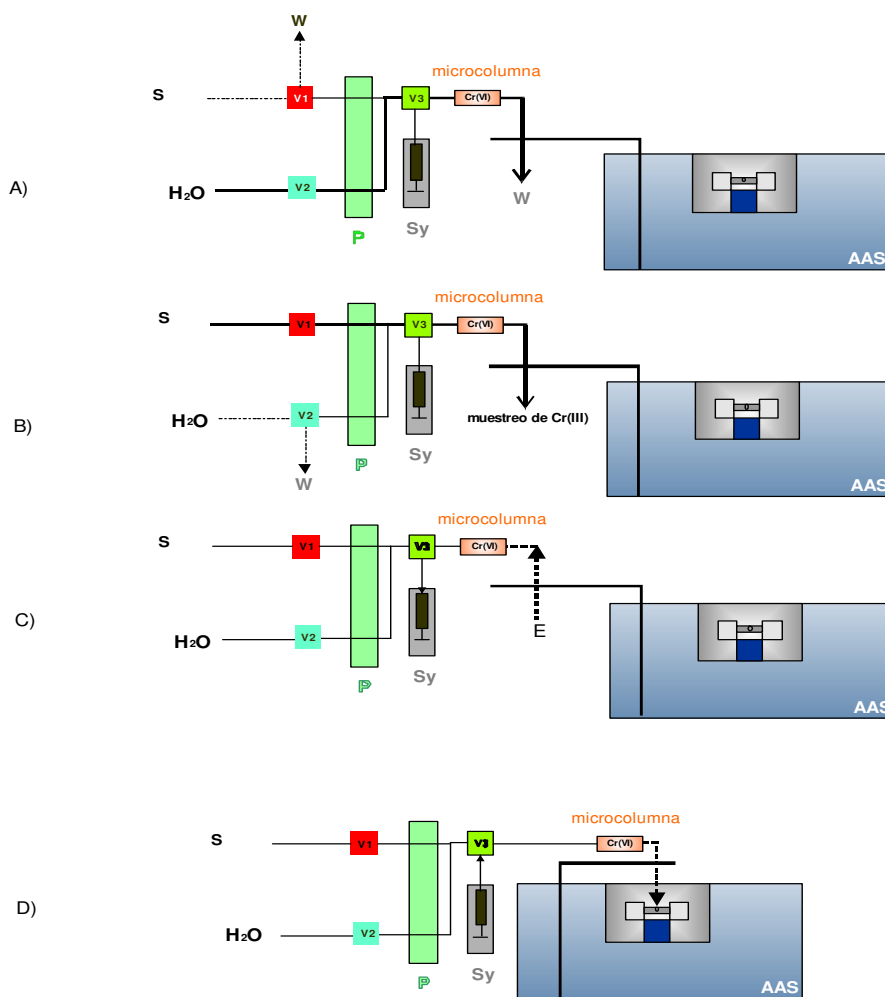


Fig. 2. 2: Sistema FI-SPE-ETAAS. A) posición de lavado y acondicionamiento de la MC. B) Posición de preconcentración de Cr(VI) en la MC y recolección de Cr(III) a la salida de la MC. C) Posición de toma de eluyente. D) Posición de inyección del eluato en el horno de grafito. Válvulas solenoides de 3 vías (V1, V2, V3), bomba peristáltica (P), muestra (S), bomba pistón (Sy).

La separación y preconcentración de Cr(VI) se llevó a cabo en el sistema de la Fig. 2.2 A-D. Las muestras o patrones atravesaron la MC para su adsorción a un flujo volumétrico de 2 mL min^{-1} durante un $t_{pc} = 120$ segundos a través de la activación de la válvula solenoide de tres vías V1. Luego se accionó la válvula V3 a fin de intercambiar la solución que atraviesa la MC por el eluyente que ingresa en contracorriente por aspiración. La comunicación entre el sistema FI y el ETAAS se obtuvo simplemente conectando la salida de la válvula V3 al brazo del automuestreador y al capilar de inyección, siendo la solución propulsada por medio de la bomba de pistón (Sy). La elución se realizó con $75 \mu\text{L}$ del eluyente cloruro de hidroxilamonio 0.1 mol L^{-1} en 0.1 mol L^{-1} de HCl, obteniéndose un FPC ($V_{\text{muestra}}/V_{\text{eluyente}} = 27$). Luego se midió la concentración de cromo por ETAAS utilizando un

horno de grafito pirolítico con plataforma y corriendo el programa sugerido por el fabricante.

Las soluciones de Cr (III) fueron colectadas a la salida del capilar de inyección durante el proceso de preconcentración en viales de 2 mL y luego fueron determinadas fuera de línea por ETAAS.

2.8 Determinación de formas inorgánicas de vanadio (IV, V)

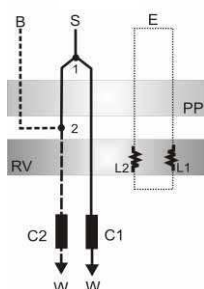


Fig.2.3 a) : Sistema FIA para la especiación de Vanadio. Posición de carga de muestra en C1 y C2. Flujo de adsorción: 1 mL min^{-1} , flujo de solución de amoníaco (B): 0.2 mL min^{-1} , desechos (W), bomba peristáltica (W), muestra (S), válvula rotatoria de diez puertos (RV), solución de eluyente (E), loops de eluyente (L1= L2), bifurcación de muestra (1), confluencia de acondicionamiento de pH (2), viales (V1 y V2).

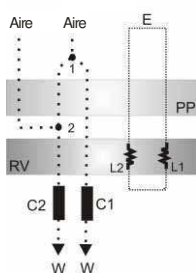


Fig. 2.3 b): Vaciado de las líneas de muestra y base con aire antes de la inyección del eluyente.

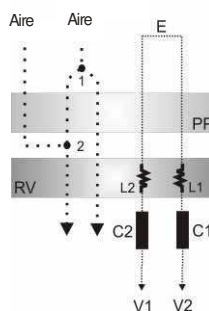


Fig. 2.3 c): Posición de elución. Flujo de eluyente: 0.5 mL min^{-1} .

En la Fig.2.3-a se muestra el sistema SPE-FI desarrollado para la preconcentración de V(V) y V(IV). Las muestras y las soluciones estándar se introducen en las microcolumnas C1 y C2 a pH=3 y pH=5 respectivamente, a un flujo volumétrico de 1 mL min⁻¹ y tiempo de preconcentración de 10 minutos. En la confluencia 2 se produce el ingreso de una solución 5x10⁻³ mol L⁻¹ de amoníaco a 0.2 mL min⁻¹, de modo de acondicionar en línea el pH de la muestra que pasa por C2 (pH=5) a un flujo volumétrico total de 1.2 mL min⁻¹ (Nótese que si bien el flujo de muestra que atraviesa C2 supera el que atraviesa C1, la masa total de analito adsorbido en las respectivas MCs es idéntica).

La Fig.2.3-a muestra la posición de carga de ambos analitos en sendas MCs, mientras que los “*loops*” de eluyente (volumen: 1 mL, 0.5 mm d.i. 127 cm de largo) se llenan en un circuito cerrado.

Transcurridos diez minutos, las líneas “S” y “B” son vaciadas con aire (Fig.2.3-b), la válvula rotatoria se conmuta y los “*loops*” cargados con el eluyente se descargan por simple desplazamiento con aire para atravesar las MCs y liberar ambas especies de vanadio: V(V) de C1 y V(IV) de C2. El eluyente utilizado es el mismo para ambos analitos: cloruro de hidroxilamonio (CH) 0.1 mol L⁻¹ en HCl 0.5 mol L⁻¹ (volumen de elución: 1 mL, flujo volumétrico= 0,5 mL min⁻¹). Los eluatos son colectados en viales separados y medidos por sub-muestreo y fuera de la línea mediante ETAAS (Fig.2.3-c). El programa de temperaturas fue optimizado a fin de evitar proyecciones de muestra durante las etapas de secado y pirólisis (Tabla 1)

Tabla 2.1: Programa de temperaturas optimizado para la determinación de V por ETAAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de Rampa (seg.)	Tiempo de Step (seg.)	Caudal de Argón (L min ⁻¹)
Secado	120	30	-	1.00
	250	10	-	1.00
Pirólisis	650	40	-	1.00
	650	-	5	0.00
Atomización	2650	-	2	0.00 (lectura)
Limpieza	2650	-	1	0.30

2.9 Estudio comparativo de la performance de los sólidos APS, MPS y NN para la adsorción de los metales del grupo IB [Cu(II), Ag (I) y Au (III)] y aplicaciones analíticas.

Se comparó el comportamiento de sorción de tres sólidos híbridos mesoporosos respecto de los metales Cu(II), Ag(I) y Au(III). Para ello se realizaron experiencias en función de pH, cinética y capacidad máxima de sorción para cada uno de ellos. Los estudios se llevaron a cabo con el mismo sistema empleado para la determinación de Cr(VI) por FI-SPE-ETAAS (Fig. 2.2.). En todos los casos se procedió a realizar submuestreo de los eluatos para obtener volúmenes compatibles con el empleo de hornos de grafito con plataforma. Los programas del horno fueron los indicados por el fabricante. Los resultados obtenidos guiaron el trabajo hacia las duplas que se indican más abajo. Se describen seguidamente los experimentos

Sistema Cu+APS:

La preconcentración de Cu (II) se realizó sobre APS20% con un FPC= 10 (t_{pc} = 2.5 minutos, flujo de adsorción= 2 mL min⁻¹) y elución con 1 mL de HCl 1.0 mol L⁻¹ a un flujo volumétrico de desorción de 1 mL min⁻¹.

Sistema Ag+NN:

La preconcentración de Ag (I) se realizó sobre NN20% con un FPC= 10 (t_{pc} = 10 minutos, flujo de adsorción y desorción= 1 mL min⁻¹) utilizando como eluyente 1 mL de una solución de HCl 0.1 mol L⁻¹.

Sistema Au+MPS

Se utilizó MPS20% como adsorbente, los iones Au (III) fueron adsorbidos con un FPC= 10 (t_{pc} = 2.5 minutos, flujo de adsorción= 2 mL min⁻¹). Se empleó una solución de tiourea 3% p/v en HCl 0.05M como eluyente (volumen de elución= 500 μ L, flujo de elución= 2 mL min⁻¹).

2.10 Bibliografía

1. Fernandez, F. Sistemas de Análisis en Flujo Continuo Acoplados a Analizadores Discretos para la Especiación en Línea de Cadmio y Plomo. (1999).
2. Mann, S. et al. Sol-Gel Synthesis of Organized Matter. *Chemistry of Materials* **9**, 2300-2310(1997).
3. Fowler, C., Burkett, S. & Mann, S. Synthesis and characterization of ordered organo-silica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture. *Chemical Communications* 1769-1770(1997).
4. Walcarius, A. & Delacôte, C. Mercury(II) binding to thiol-functionalized mesoporous silicas: critical effect of pH and sorbent properties on capacity and selectivity. *Analytica Chimica Acta* **547**, 3-13(2005).

**Sorción de iones metálicos sobre
sólidos mesoporosos híbridos de
sílica y caracterización de los
sólidos**

Resumen

Para diseñar un sistema dinámico con extracción en fase sólida tal como FI-SPE, los estudios cinéticos de interacción entre el analito y el sorbente son fundamentales ya que permiten controlar el tiempo de contacto analito/sólido, lo que contribuye a la especificidad analítica como veremos en los capítulos siguientes.

El estudio de la cinética de reacción permite describir la ley de velocidad que gobierna la interacción la que debe ser determinada experimentalmente. Para ello se deben tener en cuenta interacciones posibles entre el sólido y el analito así como los pasos individuales involucrados en el mecanismo de la interacción¹, y todo ello debe ser determinado experimentalmente

En el presente capítulo se describirán los modelos cinéticos utilizados para los estudios de adsorción de diferentes metales sobre los sólidos híbridos mesoporosos sintetizados en nuestro laboratorio. Se mostrarán los estudios de caracterización de los sólidos y se presentarán los analitos estudiados en ocasión de la tesis a través de sus propiedades fisicoquímicas.

Índice del capítulo

Resumen.....	58
Índice del capítulo.....	58
3.1 Aspectos teóricos.....	60
3.1.1 Equilibrio de sorción.....	60
3.1.2 Isoterma de adsorción de Langmuir.....	61
3.1.3 Isoterma de adsorción de Freundlich.....	62
3.1.4 Modelos cinéticos de adsorción.....	63
3.1.4.1 Pseudo primer orden (PO1).....	63
3.1.4.2 Pseudo segundo orden (PO2).....	63
3.1.4.3 Modelo de Langmuir.....	65
3.1.4.4 Modelo Doble-Exponencial (DE).....	65
3.2 Propiedades de los iones metálicos.....	67
3.2.1 Cromo.....	67
3.2.2 Vanadio.....	69
3.2.3 Cobre.....	70
3.2.4 Plata.....	70
3.2.5 Oro.....	71
3.3 Resultados y discusión.....	71

3.3.1 Estudios de caracterización de los sólidos APS, MPS y NN.	71
3.3.2 Comparación de las capacidades de sorción en función del porcentaje de funcionalización.	77
3.3.3 Estudios de la capacidad de sorción en función del pH.	78
3.3.4 Isotermas de adsorción. Linealización de Langmuir y Freundlich.	79
3.3.5 Estudio cinético de la adsorción de iones metálicos sobre sólidos mesoporosos híbridos de sílica.	84
3.4 Conclusiones del capítulo 3.....	87
3.5 Bibliografía.....	88

3.1 Aspectos teóricos

3.1.1 Equilibrio de sorción

Nomenclatura

C_o	Concentración de metal en la fase líquida a tiempo inicial, mg L^{-1} o mmol L^{-1} .
C_t	Concentración de metal en la fase líquida al tiempo t , mg L^{-1} o mmol L^{-1} .
D_1	Constante de velocidad de sorción del paso rápido en el modelo Doble Exponencial, mmol L^{-1} .
D_2	Constante de velocidad de sorción del paso lento en el modelo Doble Exponencial, mmol L^{-1} .
K_L	Constante de la isoterma de Langmuir, L mmol^{-1} .
m_{ads}	Masa de sólido sorbente, g.
K_F	Constante de la isoterma de Freundlich $(\text{mmol g}^{-1}) \cdot (\text{L mmol}^{-1})^{1/n}$.
n	Constante de intensidad de sorción. Adimensional.
k_1	Constante de velocidad del modelo de Pseudo Primer Orden, min^{-1} .
k_2	Constante de velocidad del modelo de Pseudo Segundo Orden, min^{-1} .
k_{ads}	Constante de adsorción del modelo de Langmuir.
k_{d}	Constante de desorción del modelo de Langmuir.
K_F	Constante de Freundlich, $(\text{mmol g}^{-1}) \cdot (\text{L mmol}^{-1})^{1/n}$.
K_{D1}	Constante del paso rápido del modelo Doble Exponencial, min^{-1} .
K_{D2}	Constante del paso lento del modelo Doble Exponencial, min^{-1} .
N	Número máximo de sitios de adsorción ocupados por el metal.
q_t	Cantidad de metal adsorbido al tiempo t , g o mmol de metal g^{-1} del adsorbente.
q_e	Cantidad de metal adsorbido en el equilibrio, mmol g^{-1} .
q_m	Cantidad máxima de metal adsorbido (parámetro de Langmuir), mmol g^{-1} .
r_0	Velocidad inicial total, $\text{mmol min}^{-1} \text{g}^{-1}$.
r_{01}	Velocidad del paso rápido, $\text{mmol min}^{-1} \text{g}^{-1}$.
r_{02}	Velocidad del paso lento, $\text{mmol min}^{-1} \text{g}^{-1}$.
APS	Sílica mesoporosa funcionalizada con 3-aminopropilos.
MPS	Sílica mesoporosa funcionalizada con 3-mercaptopropilos.
NN	Sílica mesoporosa funcionalizada con N-(2-aminoetil)-3-aminopropilos.

El proceso de adsorción entre una fase sólida (sorbente) y una fase líquida o sorbato (en nuestro caso solución que contiene a las especies elementales de interés o analitos) permite estudiar los mecanismos de interacción sorbato/sorbente. Esta interacción que podrá consistir en interacciones electrostáticas, formación de quelatos, intercambio de iones, etc., permitirá la transferencia del sorbato desde la fase líquida hacia la sólida. El proceso continúa hasta que se alcanza el equilibrio entre la cantidad de analito retenido por el sólido y la cantidad del mismo en la solución.

La capacidad para la retención del sorbente se mide a través del cociente entre la cantidad de sorbato adsorbido por cantidad de sorbente (q_t), este parámetro será denominado en adelante *capacidad de sorción* (Ec. 3.1).

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m_{ads}} \quad (3.1)$$

3.1.2 Isotherma de adsorción de Langmuir.

Dado que los procesos de adsorción, generalmente exotérmicos, son temperatura dependiente, las experiencias se llevan a cabo a temperatura constante.

Las isothermas de adsorción muestran gráficamente la relación entre la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio (q_e) en función de la concentración remanente de metal en la solución (C_e).

Combinando la velocidad de adsorción y desorción (Ec. 3.2):

$$\frac{d\theta_t}{dt} = k_{ads} C_t N(1 - \theta_t) - k_d N\theta_t \quad (3.2)$$

Donde θ_t es un parámetro adimensional que muestra la fracción de superficie cubierta ($\theta_t = q_t/q_m$) y corresponde al cociente entre el número de sitios activos cubiertos por el analito y los sitios activos totales. Cuando el proceso de adsorción llega al equilibrio ($\frac{d\theta_t}{dt} = 0$), la ecuación 3.2 puede reescribirse como:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.3)$$

La Ecuación 3.3 es una función hiperbólica en donde K_L es la constante de la isoterma de Langmuir que se relaciona con la afinidad del sorbente por el sorbato (mayor afinidad cuanto menor es el valor de K_L).

La isoterma de adsorción de Langmuir asume que las interacciones entre los sitios activos y los sorbatos no exceden el diámetro de una molécula/ion adsorbido y por lo tanto considera la adsorción en una monocapa.

Las hipótesis que se consideran al momento de aplicar el modelo son²:

1. La existencia de un número finito y fijo de sitios de adsorción, siendo θ la fracción de sitios ocupados y $1 - \theta$ la fracción de sitios libres.
2. Uniformidad de los sitios activos.
3. Existencia de un único sorbato.
4. Una molécula/ ion de sorbato reacciona con un solo sitio activo.
5. Ausencia de interacción entre las especies adsorbidas.

3.1.3 Isoterma de adsorción de Freundlich

La relación de Freundlich (Ec. 3.4) es una ecuación empírica de manejo matemático sencillo que permite modelar el sistema experimental toda vez que las concentraciones en el equilibrio (C_e) no sean muy altas, ya que el modelo no presume una capacidad de sorción *finita* por parte del sorbente.

$$q = kC_e^{1/n} \quad (3.4)$$

Esta ecuación puede ser fácilmente linealizada aplicando logaritmos (Ec. 3.5).

$$\log q = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.5)$$

Donde K_F es la constante de Freundlich que indica la capacidad de adsorción y n es una constante que se relaciona de forma directamente proporcional con la energía de adsorción y la temperatura (varía de 0 a 1)³.

3.1.4 Modelos cinéticos de adsorción.

3.1.4.1 Pseudo primer orden (PO1)

El modelo cinético de adsorción más sencillo fue sugerido por Lagergren en 1898⁴.

De acuerdo a este modelo, la adsorción del metal en función del tiempo t sigue la expresión (Ec. 3.6).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.6)$$

Donde q_e (capacidad en el equilibrio) se calcula mediante la isoterma de adsorción de Langmuir.

Integrando con las condiciones de contorno $q_t = 0$ a $t = 0$, se tiene la ecuación 3.7:

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -k_1 t \quad (3.7)$$

3.1.4.2 Pseudo segundo orden (PO2)

En este modelo se asume que la adsorción sigue la ecuación de Langmuir, por lo que tiene en cuenta las mismas condiciones de contorno:

- Solamente se forma una monocapa del ion metálico en la superficie del sólido.
- La energía de adsorción de cada ión no se ve afectada por la existencia de otros iones adsorbidos en la superficie del sólido.
- La velocidad de adsorción en el equilibrio es despreciable comparada con la velocidad inicial de sorción

En este modelo⁵, la fuerza motora para la adsorción ($q_e - q_t$) es proporcional a la fracción de sitios activos, por lo que la ecuación de la velocidad de reacción es la siguiente (Ec. 3.8)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.8)$$

Si se separan las variables y se integran con las condiciones de contorno $t = 0$, $q_t = 0$ y a $t = t$, $q_t = q_t$ resulta la ecuación 3.9.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3.9)$$

Si se reordena la ecuación 10, puede expresarse en forma lineal (Ec.3.10):

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.10)$$

Si asumimos que $b = k_2 q_e^2$ (siendo b la velocidad inicial de adsorción en $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) y k_2 la constante de velocidad de sorción en $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ cuando q_t/t tiende a cero, del reordenamiento de la ecuación 3.10 se obtiene:

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{h} + \frac{t}{q_e}} \quad (3.11)$$

Por lo tanto :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.12)$$

En este punto se deben realizar dos aclaraciones:

- 1- Por definición, la velocidad de la reacción es el cambio de concentración de un reactivo por unidad de tiempo. En este modelo, la concentración de productos no aparece en la ley de velocidad pues la reacción estudiada en este proceso tiene una reacción reversa (desorción) que no afecta de manera apreciable a la velocidad total (la afinidad sorbato/sorbente es muy grande).
- 2- Este modelo se denomina pseudo segundo orden (PO2) de modo de distinguir las velocidades que dependen de las concentraciones de los sorbatos respecto de las velocidades dependientes pura y exclusivamente de la interacción sólido-sorbato.

Entonces, para la determinación de los parámetros del modelo PO2 simplemente habrá que graficar t/q_t versus t .

En muchos casos la capacidad de adsorción en el equilibrio de un sistema dado puede ser desconocida, o bien se necesita mucho tiempo para alcanzar dicho equilibrio. Sin embargo, este modelo cuenta con la ventaja de no requerir un valor predeterminado de *capacidad*

máxima (q_{max}) como en el caso de PO1 sino que, la capacidad máxima, la constante de velocidad y la velocidad inicial de reacción pueden ser determinadas directamente mediante la ecuación 3.12.

3.1.4.3 Modelo de Langmuir

El mismo modelo de Langmuir utilizado para describir las isothermas, puede también describir la cinética de adsorción y desorción de los iones metálicos (sorbatos) sobre los sorbentes⁶.

Si se combinan las ecuaciones 3.1 y 3.2 con la expresión de fracción de superficie cubierta (θ_t), se obtiene la ecuación 3.13.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads} N(C_0 - m_{ads} q_t)(q_m - q_t) - k_d N q_t \quad (3.13)$$

Si se factoriza $k_d N$ y se separan las variables se obtiene:

$$\frac{dq_t}{m_{ads} K_L q_t^2 - (1 + K_L C_0 + m_{ads} K_L q_m) q_t + K_L C_0 q_m} = k_d N dt \quad (3.14)$$

Integrando con las condiciones de contorno $q_t = 0$, si $t = 0$, resulta:

$$\frac{1}{m_{ads} K_L (q_e - q_L)} \ln \left(\frac{q_L q_t - q_e}{q_e q_t - q_L} \right) = k_d N t \quad (3.15)$$

Donde q_e y q_L ($q_e < q_L$) son las soluciones de un polinomio de segundo orden (Ec.3.16):

$$P(q) = m_{ads} K_L q^2 - (1 + K_L C_0 + m_{ads} K_L q_m) q + K_L C_0 q_m \quad (3.16)$$

Luego la cantidad de metal adsorbido en el equilibrio podrá ser determinado por la ecuación 3.16, conociendo m_{ads} y C_0 . La constante $k_d N$ puede obtenerse mediante la ordenada al origen y la pendiente de la ecuación 3.15.

3.1.4.4 Modelo Doble-Exponencial (DE)

El modelo doble exponencial fue descripto por Chiron y colaboradores⁶ para el estudio cinético de la adsorción de Cd(II) y Pb(II) sobre sílica gel funcionalizada con un derivado

de etilendiamina. El modelo DE utiliza una aproximación que permite correlacionar la cinética de adsorción de metales en solución con un mecanismo de dos pasos en donde la afinidad del analito por el sólido involucra al menos dos sitios activos diferentes.

Así, la cantidad de metal adsorbido por unidad de masa del sorbente tiene la siguiente expresión (Ec. 3.17).

$$q_t = q_e - \frac{D_1}{m_{ads}} e^{-K_{D1}t} - \frac{D_2}{m_{ads}} e^{-K_{D2}t} \quad (3.17)$$

Donde D_1 y D_2 con los parámetros de velocidades de reacción rápida y lenta, respectivamente. K_{D1} y K_{D2} son los parámetros que controlan el mecanismo de adsorción (paso lento y rápido), o bien pueden ser interpretados como los parámetros que corresponden a la adsorción del metal en dos sitios activos posibles. Si el término exponencial correspondiente al paso rápido es despreciable frente a la velocidad total del proceso ($K_{D1} \gg K_{D2}$), la ecuación 3.17 se simplifica, y se pueden determinar los parámetros D_2 y K_{D2} a través de la ecuación que sigue:

$$q_t = q_e - \frac{D_2}{m_{ads}} e^{-K_{D2}t} \quad (3.18)$$

Para simplificar la representación gráfica de los resultados experimentales, se puede linealizar la ecuación anterior para obtener:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln \frac{D_2}{m_{ads}} - K_{D2}t \quad (3.19)$$

Luego, conocidos los parámetros D_2 y K_{D2} , los parámetros D_1 y K_{D1} podrán ser obtenidos por medio de la ecuación 3.20.

$$\ln\left(q_e - q_t - \frac{D_2}{m_{ads}} e^{-K_{D2}t}\right) = \ln \frac{D_1}{m_{ads}} - K_{D1}t \quad (3.20)$$

3.2 Propiedades de los iones metálicos

Los estudios de sorción de iones metálicos sobre sólidos híbridos mesoporosos amerita realizar una breve introducción sobre las propiedades físicas y químicas de dichos iones metálicos.

3.2.1 Cromo

El cromo es un elemento metálico de transición que se puede encontrar en la naturaleza en tres estados de oxidación predominantes: Cr(0), Cr(III) y Cr(VI). El Cr (0) o cromo metálico se encuentra principalmente en aleaciones metálicas como el acero inoxidable y en múltiples objetos que se someten a cromado dado el gran atractivo que impone a los acabados. Es un aditivo altamente valorado por sus propiedades anticorrosivas, resistencia a las altas temperaturas, dureza, etc⁷. El Cr(VI) se encuentra presente en el ambiente como producto de oxidación al aire de la cromita. Sin embargo, el origen del Cr(VI) en el medio es mayormente antropogénico ya que suele encontrarse en zonas en que se asientan industrias de pintura, metalúrgicas, curtidoras, etc⁸

Tabla 3.1: Equilibrios en medio acuoso de Cr(VI) a fuerza iónica = 1.

Equilibrio	Ka (fuerza iónica = 1)
$\text{HCrO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	$K = 1.8 \cdot 10^{-6}$
$\text{H}_2\text{CrO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$	$K = 5.0$
$2\text{HCrO}_4^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$K = 94$

Los valores de las constantes de equilibrio mostrados en la Tabla 3.1 muestran que la especiación de Cr(VI) es altamente dependiente de pH. En las condiciones de pH de las aguas naturales, el anión predominante es el cromato ácido (HCrO_4^-), no hallándose presente la especie dimérica dicromato que se forma en condiciones de pH menores a 1 y concentraciones mayores a 0.02 mol L^{-1} . La Fig. 3.1 muestra las especies estables de Cr(VI) en función de pH y la concentración.

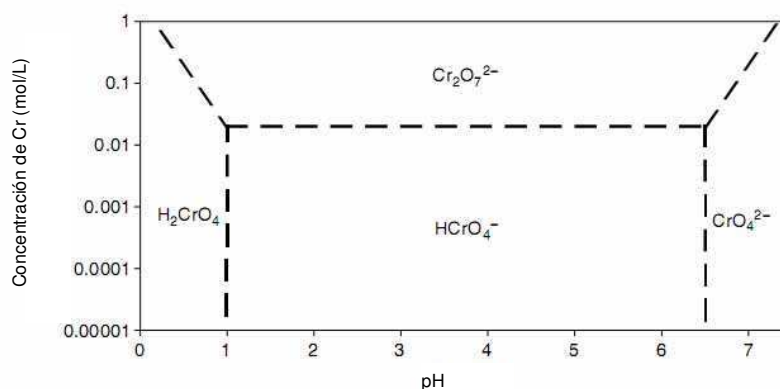


Fig. 3.1: Esquema de las zonas de concentración y pH en las cuales existen las diferentes especies de Cr (VI).

Sin embargo, el Cr(VI) no es la especie de cromo más abundante en el ambiente ya que en medios ácidos es fácilmente reducible (es un agente oxidante muy fuerte, $E = +1.35 \text{ V}$) por la materia orgánica u otros iones metálicos concomitantes presentes en el suelo, aire y agua. En condiciones más básicas, el potencial redox del Cr (VI) disminuye hasta adquirir valores negativos ($E = -0.13 \text{ V}$) por lo que su estabilidad aumenta en ambientes naturales.

La especie más estable en el medio es el Cr(III) que posee una química diferente a la de Cr(VI). Mientras que Cr(VI) tiene gran tendencia a formar oxoaniones (alta relación carga/radio), el Cr(III) se encuentra en forma catiónica. En medio acuoso se encuentra hexa-coordinado dando diferentes productos de hidrólisis tales como $\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ y $\text{Cr}(\text{OH})_3$ acuoso. En general en las aguas naturales suele encontrarse formando complejos del tipo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{X}_n]^{(3-n)+}$ con n variable entre 0-3. Estos ligandos pueden ser hidroxilos, ácidos húmicos y fúlvicos, otros iones de ocurrencia natural, etc.

Ahora bien, ¿cuál es la importancia de conocer y cuantificar las diferentes especies de cromo que se pueden encontrar en muestras ambientales, o lo que es lo mismo, por qué se hace necesaria la “especiación” de cromo, uno de los objetivos de nuestro trabajo? Así como la química de Cr(III) y Cr(VI) es diferente, también es diferente su biodisponibilidad. El Cr(VI) tal como dijéramos antes, se presenta disuelto como oxoanión al pH de las aguas naturales y por ende, se hace más biodisponible para el organismo vivo en contacto con ese medio. El Cr(III) suele aparecer adsorbido sobre, por ejemplo los sedimentos de un río, en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (s) lo que disminuye su biodisponibilidad. Además, mientras que el Cr(III) es un micronutriente esencial para el hombre al poder combinarse con varias enzimas para la biotransformación

de azúcares en proteínas y grasas⁷, el Cr(VI) es un tóxico peligroso que puede conducir a intoxicaciones agudas y crónicas, llegando a ser carcinogénico⁹.

3.2.2 Vanadio

El vanadio es un elemento de transición ampliamente distribuido en la corteza terrestre y en la biosfera en particular, hallándose en muy bajas concentraciones en aguas naturales (en el orden de los $\mu\text{mol L}^{-1}$). Puede encontrarse en una gran variedad de estados de oxidación (entre -1 a +5) y en diferentes formas oxoaniónicas y oxocatiónicas. La importancia del estudio del vanadio reside en que es considerado un micronutriente indispensable para el funcionamiento de enzimas como las fosforilasas, mutasas, fosfatasas, ribonucleasas y ATPasas, así como también por sus acciones terapéuticas en el tratamiento de la diabetes y el cáncer¹⁰.

En aguas naturales, el vanadio existe casi exclusivamente como V(V) en forma de monómero, vanadato libre o formando complejos ya que, a las bajas concentraciones en las que se encuentra en dicho medio y a pH levemente ácido, no es de esperar la presencia de compuestos oligoméricos como el decavanadato. En condiciones fuertemente básicas (pH mayores a 12), el V(V) se encuentra como VO_4^{3-} . A pH intermedios (entre 8-12) puede encontrarse como HVO_4^{2-} y a pH próximo a 3, la especie predominante es el H_2VO_4^- . A pHs menores se encuentra completamente protonado. Si bien la existencia de la especie H_3VO_4 se ha comprobado experimentalmente, es conocido que reacciona en presencia de agua dando $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ o simplemente VO_2^+ mediante la aceptación de dos protones por parte de la especie H_2VO_4^- como puede verse en la Tabla 3.2.¹¹

Tabla 3.2: Equilibrios y constantes de acidez en medio acuoso¹¹ de V (V) en concentraciones del orden de los $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Equilibrio	pKa
$\text{VO}_4^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HVO}_4^{2-}$	13.3
$\text{HVO}_4^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{VO}_4^-$	7.9
$\text{H}_2\text{VO}_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_3\text{VO}_4$	2.6
$\text{H}_3\text{VO}_4 + \text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{VO}_2^+$	4.2
$\text{H}_2\text{VO}_4^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{VO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	6.8

Dados los numerosos equilibrios en el que se presenta, las especies de V(V) son consideradas “móviles”. Sin embargo, el vanadio también existe en medios reductores

como V(IV), particularmente en la forma VO^{2+} en ambientes acuáticos anóxicos (aguas profundas). Está demostrado que la transformación de V(IV) a V(V) se encuentra muy favorecida en ambientes oxigenados¹² como el que pueden proveer las aguas superficiales en general.

Nuevamente, la importancia de la discriminación de los estados de oxidación de las especies de vanadio en el medioambiente es de vital importancia ya que su toxicidad y su terapéutica dependen del estado de oxidación.

3.2.3 Cobre

El cobre es uno de los metales más utilizados en la industria gracias a sus características físicas (buena conductividad térmica y eléctrica, maleabilidad, ductilidad, etc.) y químicas (formación de aleaciones estables con diversos metales, acción fungicida, alguicida, etc.). Es un micronutriente para los organismos vivos incluyendo al hombre, gracias a su presencia como ión metálico estructural en diversas enzimas. Posee una abundancia relativamente baja en la litósfera (aproximadamente 70 mg Kg^{-1})⁸.

El cobre se halla principalmente formando parte de minerales azufrados (ej. bornita Cu_2FeS_4), hidróxidos y carbonatos (ej. malaquita) y fosfatos (ej. azurita, turquesas, etc.)

Su estado de oxidación más estable es el 2+. En aguas naturales se presenta en concentraciones variables entre $0.001-0.1 \text{ mg L}^{-1}$, lo que depende de la cercanía del acuífero a zonas geográficas ricas en minerales de cobre, del pH del acuífero, etc.

Una vez que ingresa a los sistemas acuáticos sin polución orgánica, se encuentra como acuocomplejo de $Cu(H_2O)_n^{2+}$ a $pH < 7$. A pH neutro pueden coexistir las especies $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)(H_2O)_{n-1}^+$, $CuHCO_3^+$, $CuCO_3$, etc. En presencia de ligandos orgánicos naturales (ej. ácidos húmicos) o antropogénicos (ej. EDTA), forma complejos altamente estables^{13, 14}.

3.2.4 Plata

Desde la antigüedad, la plata se ha constituido en uno de los elementos metálicos más codiciados por el hombre. De hecho a ella le debemos el nombre del país y el del río sobre el que descansa Buenos Aires.

En la naturaleza se la halla principalmente como sulfuro y muchas veces asociada a otros metales como el cobre, arsénico o plomo y como cloruro de plata. Entre sus usos históricos se encuentra la elaboración de joyas, luego la de placas fotográficas, y más recientemente su uso en catalizadores, electroplatinado, electrónica, además de sus aplicaciones en medicina¹³.

El catión más estable es Ag (I) que no se hidroliza apreciablemente en solución acuosa. Sin embargo forma complejos con ligandos inorgánicos en ambientes acuáticos.

3.2.5 Oro

El oro se encuentra junto con los metales preciosos del grupo del platino entre los elementos metálicos más escasos de la corteza terrestre.

Entre las aplicaciones más importantes se encuentran las médicas (como tratamientos contra el cáncer y la artritis reumatoidea), industriales debido a sus características físicas y químicas excepcionales (maleabilidad, ductilidad, inercia a la oxidación) y ornamentales.

En soluciones acuosas se encuentra como el catión Au(III), aunque puede existir como Au (I), catión altamente inestable en ambientes ricos en oxígeno. El Au(III) es un catión muy ácido por lo que en soluciones a $\text{pH} > 0$ se encuentra precipitado. Sin embargo, en presencia de complejantes (ej. cloruros) puede permanecer en solución en un rango de pH más amplio dependiendo principalmente de la concentración del ligando y del catión propiamente dicho. Particularmente, los ligandos orgánicos que contienen grupos nitrógeno y azufre son los responsables de la distribución, transporte y fijación de oro en las aguas naturales¹⁵.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Estudios de caracterización de los sólidos APS, MPS y NN.

Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

Los sólidos cuya síntesis *en laboratorio* describiéramos en el capítulo 2, fueron funcionalizados con cantidades variables de aminopropilos, mercaptopropilos y N-[2-aminoetil]-3-aminopropilos (series APS, MPS y NN respectivamente).

Como dijéramos en el procedimiento de síntesis (Capítulo 2), el porcentaje de funcionalización de todos los sólidos ensayados se varió entre 0-40% mol/mol.

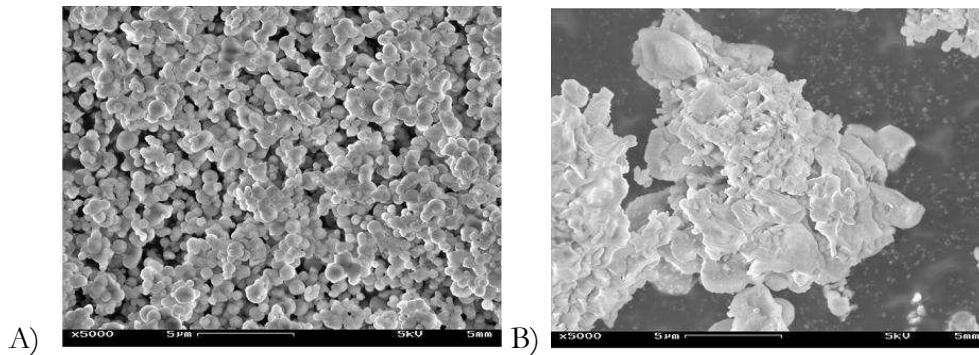


Fig. 3.2: Micrografías SEM de sólidos mesoporosos APS. A) APS20/ en magnificación 5000X, B) APS40/ en magnificación 5000X.

Los sólidos con funcionalización mayor a 40% m/m resultaron amorfos (Fig. 3.2-B) sin texturación superficial notable, comparados con las partículas esféricas (diámetros promedio de $0.8\mu\text{m}$) halladas en los sólidos con funcionalización menor o igual al 20% (Fig. 3.2-A). Este hecho influye en el área superficial del sólido, ya que esta aumenta con el mayor grado de dispersión de los aglomerados.

La formación de sólidos con particulado amorfo se debe principalmente a que los organosilanos utilizados poseen velocidades de hidrólisis y condensación mucho mayores que el TEOS. Así, al existir una mayor proporción de organosilanos en la mezcla se favorece la formación de sólidos amorfos y se evita la obtención de polvos mesoscópicamente ordenados y de tamaño de partícula relativamente homogéneo¹⁶. Por lo tanto, los sólidos con porcentajes de funcionalización superiores a 20% m/m no fueron ensayados para las experiencias de optimización de pH, cinética de adsorción y aplicaciones analíticas.

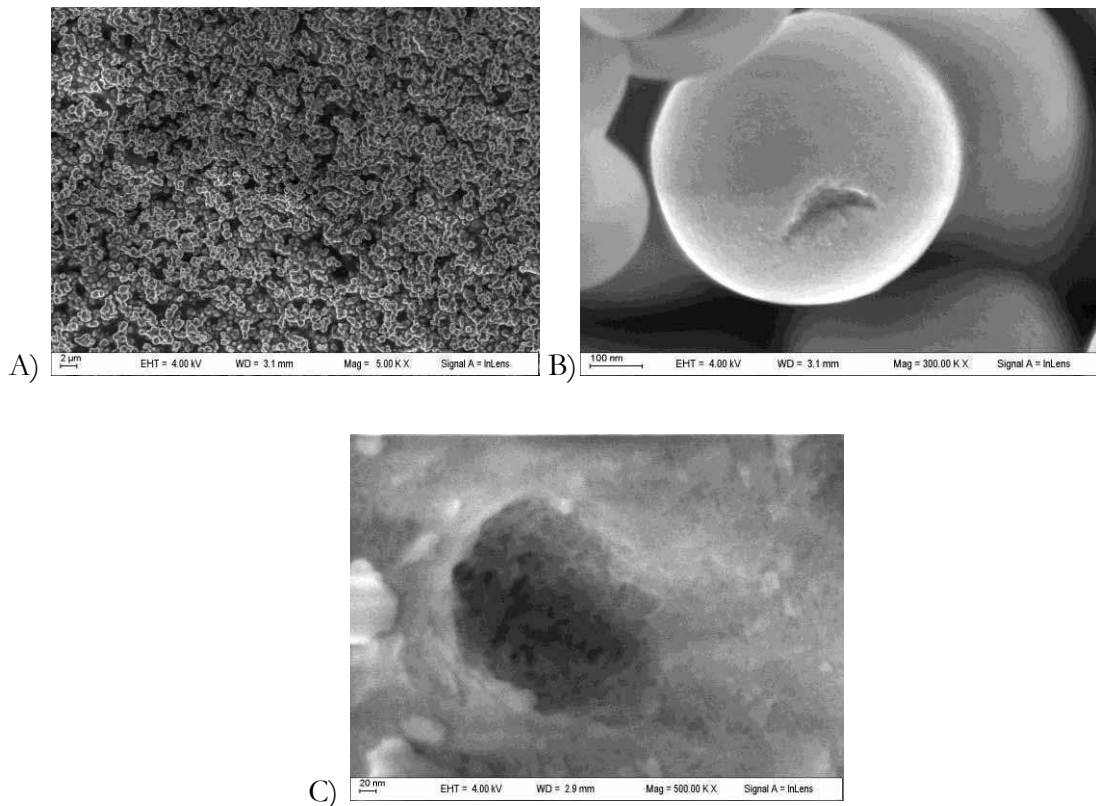


Fig 3.3: Micrografías SEM de sólidos MPS20/ . A) Vista general a 5000X, B) Detalle de una de las partículas esféricas a 300000X, C) Detalle de una fractura en las partículas esféricas a 500000X.

En la Fig. 3.3 pueden observarse las micrografías SEM de los sólidos MPS20%. Los mismos presentan partículas esféricas con alto grado de monodispersión y de 600 nm de diámetro. En la Fig. 3.3-B puede observarse en detalle una partícula, la que presenta textura en su superficie. En la Fig. 3.3-C pueden observarse puntos oscuros que pueden asimilarse a poros mesoscópicos de 10 nm de tamaño promedio.

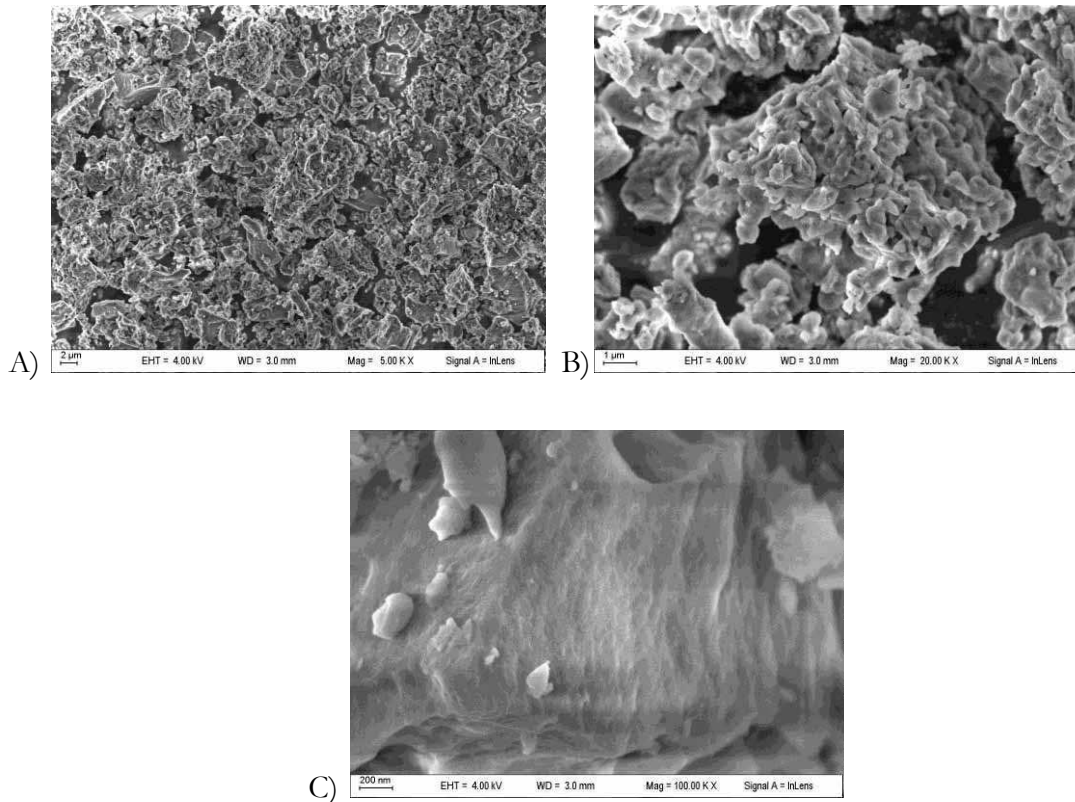


Fig. 3.4: A) Micrografía SEM de NN20% , magnificación 5000X. B) Detalle de un aglomerado a 20000X. C) Detalle de la superficie de una de las partículas a 100000X.

En la Fig. 3.4 pueden observarse las micrografías de los sólidos NN20%. Si bien estos sólidos no presentaron partículas esféricas, las mismas poseen tamaños cercanos a los 2 μm. Si bien dichas partículas se muestran irregulares en tamaño y forma, sus superficies presentan un alto grado de texturación (Fig. 3.4-C), confiriéndose a estos sólidos un área superficial grande.

Difracción de Rayos X (DRX)

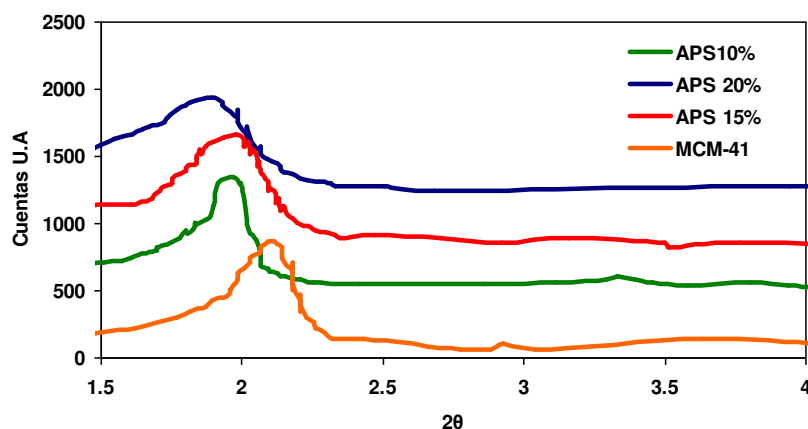


Fig.3.5: Espectros de difracción de rayos X (DRX) de los sólidos mesoporosos MCM-41 y la serie APS.

Los espectros de DRX de los sólidos MCM-41 y APS en diferentes porcentajes molares de funcionalización mostraron un pico ancho centrado en $2\theta=2$ lo que está de acuerdo con la disposición mesoscópica de los poros en un arreglo hexagonal. Se observó que los picos se ensanchan a medida que aumenta el grado de funcionalización. A partir de 20% m/m, los sólidos presentaron ensanchamientos muy importantes (no mostrados) los cuales dan la pauta de pérdida de orden de los mesoporos, hecho compatible con los resultados obtenidos mediante micrografías SEM. Por otro lado, los patrones de difracción de APS5% no mostraron diferencias significativas con el blanco MCM-41 por lo que tampoco fueron considerados para las experiencias de adsorción. En todos los casos, los valores de las distancias interplanares, D_{100} (Tabla 3.3) resultaron comparables con los reportados por Yokoi y colaboradores¹⁷

Tabla 3.3: Distancias interplanares calculadas por la ley de Bragg.

Muestra	$2\theta(^{\circ})$ máximo	D_{100} (nm)
MCM-41	2.108	4.187
APS 10%	1.969	4.484
APS 15%	1.940	4.549
APS 20%	1.878	4.699

En el caso de los sólidos MPS y NN, se obtuvieron solamente los difractogramas correspondientes a 20% m/m como porcentaje de funcionalización (Figura 3.6) ya que fueron estos los que demostraron utilidad desde el punto de vista analítico.

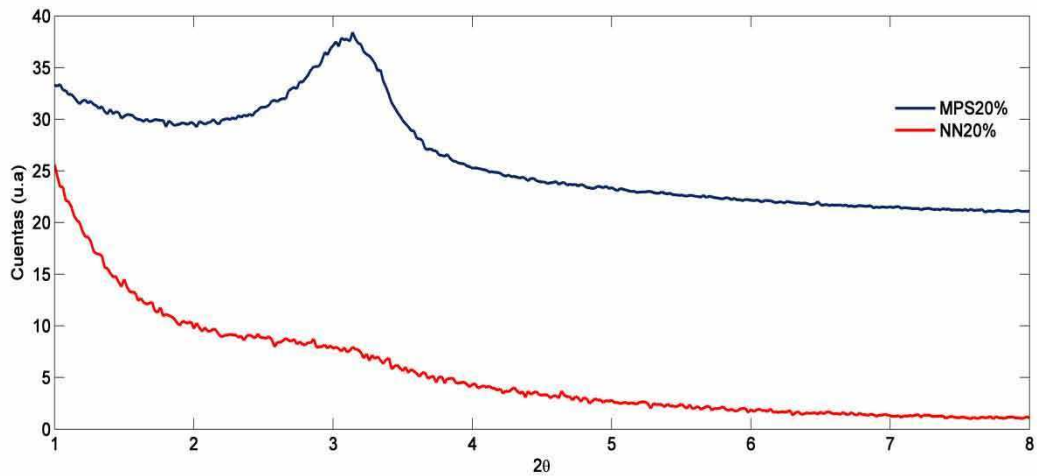


Fig. 3.6: Espectros de DRX para MPS20/ y NN20/ .

Como puede observarse en la Fig. 3.6 , el sólido MPS20% posee una señal intensa a 2θ centrado en 3, lo que evidencia una mesoestructura ordenada hexagonalmente.

Sin embargo, el sólido NN20% presenta una señal débil en la misma región de 2θ por lo que podría decirse que el uso de grupos funcionales más voluminosos aumenta el grado de desorden de los mesoporos.

Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

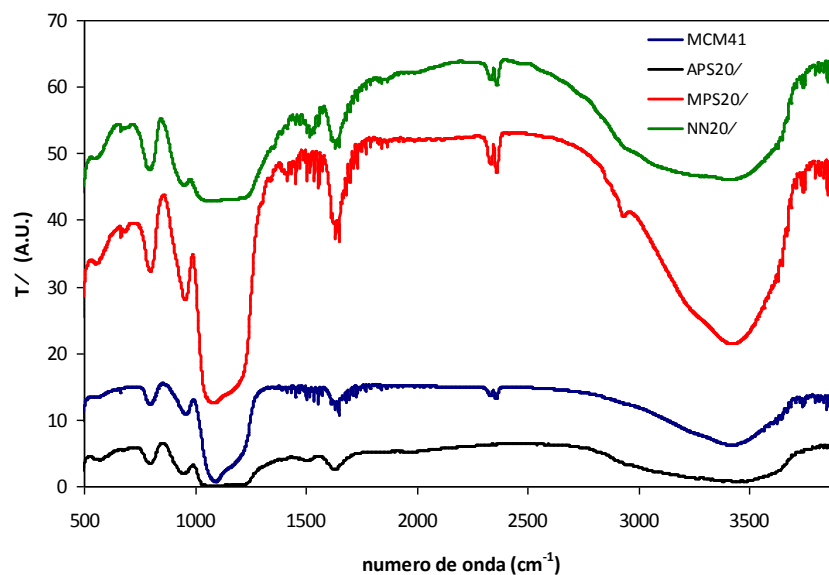


Fig. 3.7: Espectro de IR de los sólidos utilizados MPS20/ , NN20/ , APS20/ y MCM-41.

Todos los espectros de IR (Fig.3.7) muestran picos alrededor de 1100 cm^{-1} y $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ atribuidos a los movimientos de *stretching* de Si-O-Si y Si-OH respectivamente. Las bandas cercanas a 800 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones de Si-O de la matriz de sílica. Los picos a 1630 cm^{-1} corresponden a las vibraciones ν_{OH} provenientes del agua adsorbida sobre los sólidos (humedad ambiente). Los sólidos NN20%, MPS20% y APS20% mostraron además las bandas correspondientes al *stretching* típico del enlace C-H de las cadenas alifáticas de los grupos funcionales respectivos.

Los sólidos NN20% y APS20% presentaron además una banda ancha centrada en 3200 cm^{-1} correspondientes al *stretching* N-H correspondientes a las aminas de los grupos funcionales N-[2-aminoetil]-3-aminopropilos y 3-aminopropilos, respectivamente.

Estos espectros permitieron corroborar la incorporación de los grupos funcionalizantes durante la síntesis *one pot*.

Es importante aclarar que los estudios de caracterización llevados a cabo ayudaron a un mejor entendimiento del comportamiento de los sólidos en términos de su capacidad de interacción con diferentes especies metálicas. Han tenido como objetivo predecir el comportamiento de los sólidos para la adsorción eficiente de especies metálicas con fines analíticos de preconcentración y no, ahondar en estudios propios de la ciencia de los materiales.

3.3.2 Comparación de las capacidades de sorción en función del porcentaje de funcionalización.

Para los sólidos funcionalizados en este trabajo, se encontró la mejor respuesta para la proporción de funcionalizante 20% m/m.

A modo de ejemplo se muestran en la Tabla 3.4 los resultados obtenidos para Cr(VI) al pH óptimo de retención (pH=2) como veremos luego, sobre APS 5-40% m/m y el blanco de sílica MCM-41.

Las medidas fueron realizadas “en batch” en condiciones de subsaturación (sitios activos vacantes).

Tabla 3.4: Valores de capacidad de sorción (q) para Cr(VI), pH=2 sobre la serie APS y MCM-41.

Sólido	q (mmol g ⁻¹)
MCM-41	0.001
APS5%	0.006
APS10%	0.009
APS15%	0.053
APS20%	0.170
APS40%	0.085

Como se puede observar, Cr(VI) posee una mayor afinidad (mayor q) para APS20%, mostrando un mínimo para sílica mesoporosa MCM-41.

Sobre APS40% se observó una disminución de la capacidad de sorción, lo cual se encuentra en concordancia con lo observado en la sección anterior, un aumento del carácter amorfo con la consiguiente disminución del área superficial del sólido.

Esta tendencia fue observada para todos los sistemas ensayados al pH óptimo de operación, por lo que no se mostrarán valores de q a diferentes porcentajes de funcionalización para las duplas adsorbato/adsorbente que mostraron la mejor interacción y por ende, el mejor desempeño analítico.

3.3.3 Estudios de la capacidad de sorción en función del pH.

Las experiencias descritas en el Capítulo 2 que permitieron seleccionar el mejor adsorbente para cada especie elemental al pH óptimo de sorción (ver Capítulos 4, 5 y 6) fueron realizadas “en batch” y en condiciones de subsaturación.

De esta manera se encontraron las combinaciones óptimas analito/ adsorbente /pH que siguen:

- Cr(VI) y Cr(III) /APS20%/pH=2.0
- V(V)/ APS20%/pH=3.0
- V(IV)/ MCM-41/pH=5.0
- Ag(I)/NN20%/pH=3.0
- Au(III)/MPS20%/pH=2.0

- Cu(II)/APS20%/pH=9.5

Las experiencias en “batch” a óptimo pH fueron repetidas en condiciones dinámicas (sistemas en flujo) arrojando como resultado analogías y diferencias que se discutirán en los capítulos que siguen.

3.3.4 Isotermas de adsorción. Linealización de Langmuir y Freundlich.

Las Figuras 3.8 a 3.13 muestran: la variación de la capacidad de adsorción (mmol g^{-1}) de distintos sólidos (APS, MPS, NN) para los distintos analitos, en función de la concentración de metal en equilibrio (C_e , mmol L^{-1}) o isoterma de sorción (Serie A), la linealización de Langmuir (Serie B) y la de Freundlich (Serie C).

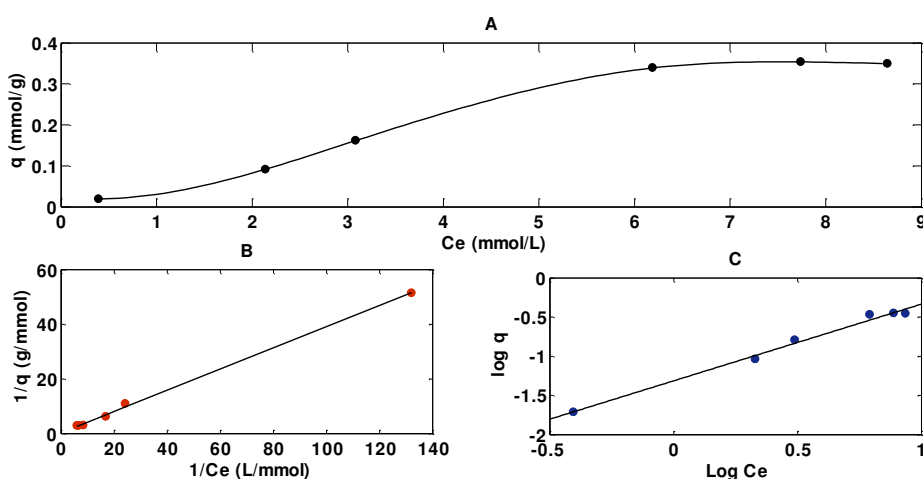


Fig 3.8: Estudio de la capacidad de sorción de APS20/ para Cr (VI) a pH=2. A) Isoterma de sorción, B) linealización de Langmuir, C) linealización de Freundlich.

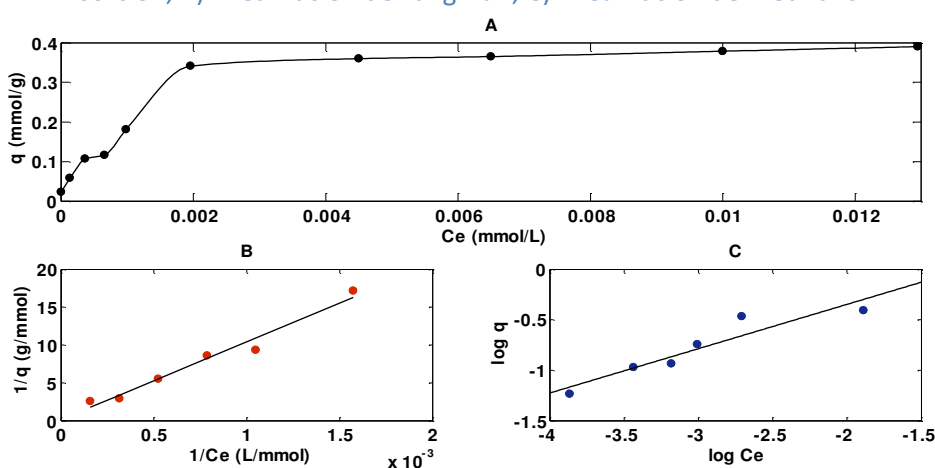


Fig.3.9: Estudio de la capacidad de sorción de APS20/ para Cu (II) a pH= 9.5. A) Isoterma de sorción, B) linealización de Langmuir, C) linealización de Freundlich.

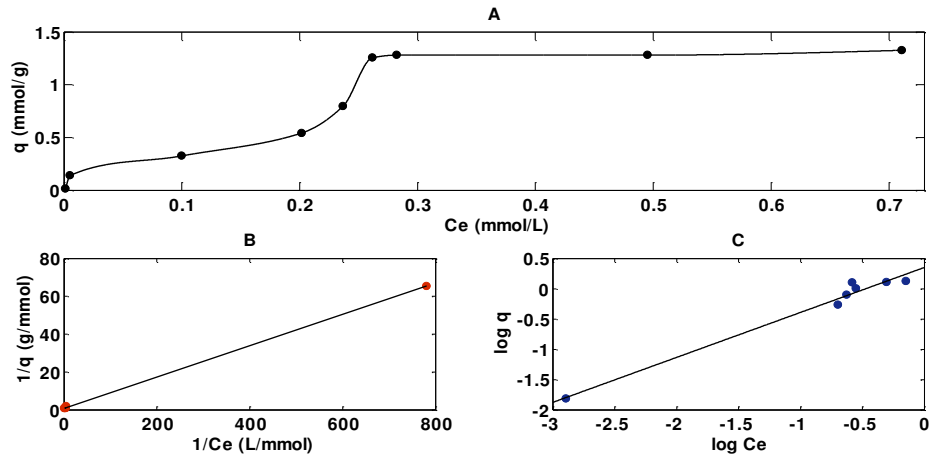


Fig.3.10: Estudio de la capacidad de sorción de V(V) sobre APS20/ a pH=3. A) Isoterma de sorción, B) linealización de Langmuir, C) linealización de Freundlich.

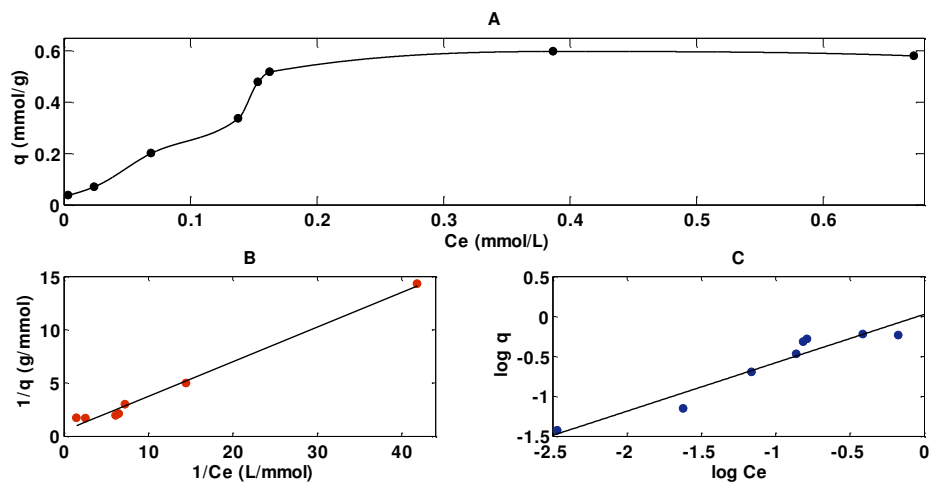


Fig.3.11: Estudio de la capacidad de sorción de V(IV) sobre APS20/ a pH= 3. A) Isoterma de sorción, B) linealización de Langmuir, C) linealización de Freundlich.

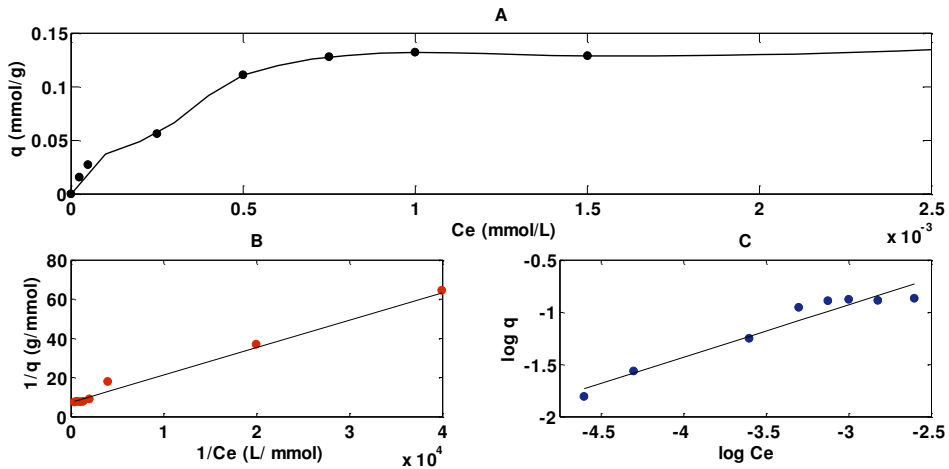


Fig.3.12: Estudio de la capacidad de sorción de V(V) sobre MCM-41 a pH= 5.A) Isoterma de sorción, B) linealización de Langmuir, C) linealización de Freundlich.

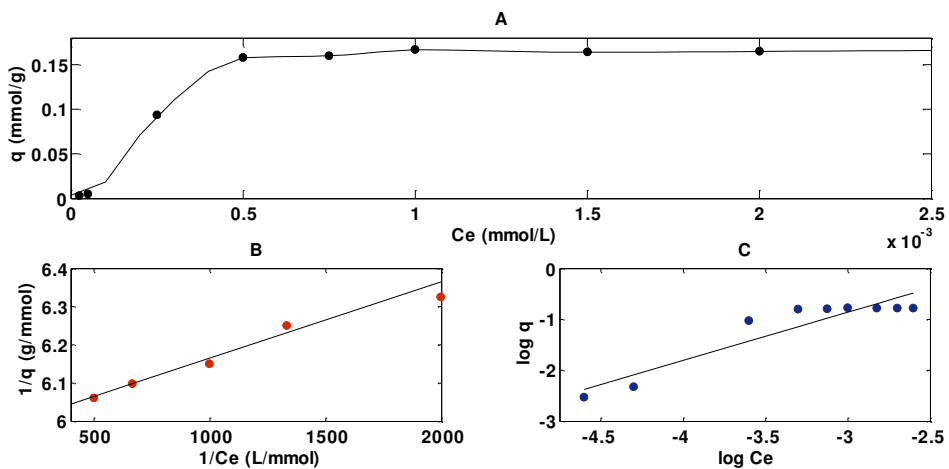


Fig.3.13: Estudio de la capacidad de sorción de V(IV) sobre MCM-41 a pH= 5.A) Isoterma de sorción, B) linealización de Langmuir, C) linealización de Freundlich.

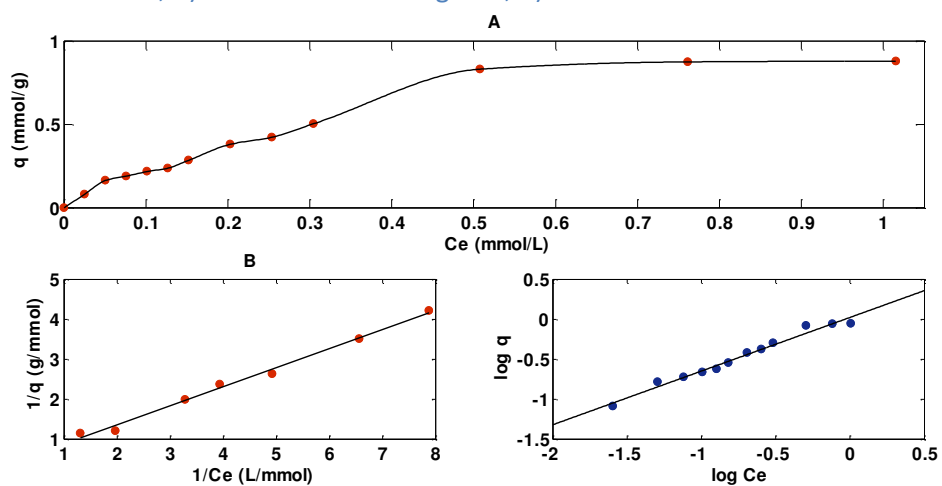


Fig.3.14: Estudio de la capacidad de sorción de Au sobre MPS20/ a pH=2.A) Isoterma de sorción, B) linealización de Langmuir, C) linealización de Freundlich.

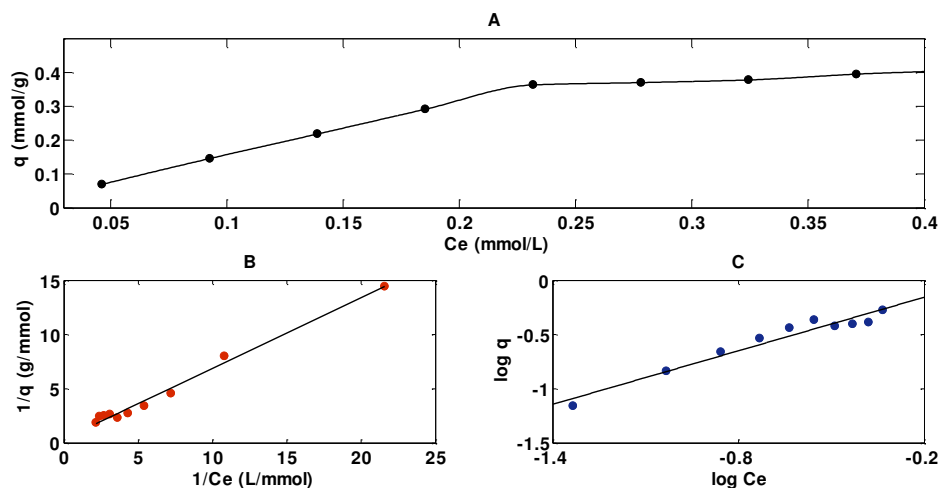


Fig.3.15: Estudio de la capacidad de sorción de Ag sobre NN20/ a pH=2. A) Isotherma de sorción, B) linealización de Langmuir, C) linealización de Freundlich.

En este punto hay que enfatizar ciertas características propias de los sistemas dinámicos que harán posible luego las valoraciones analíticas. En un sistema como los FI-SPE, los tiempos de contacto sólido/analito son en general cortos y la adsorción no alcanzará el equilibrio. Sin embargo, como esos tiempos de contacto se pueden manejar con precisión y de manera reproducible, la cinética de adsorción cobra particular protagonismo en la valoración analítica. De este modo, la capacidad de sorción de un sólido empaquetado en una MC dependerá fuertemente del flujo volumétrico de muestra al que se realice la sorción y del volumen de lecho del sólido, lo que determinará el “tiempo de contacto” adsorbente/adsorbato. Así, la valoración analítica pasa al dominio de la cinética química

Por lo tanto, las experiencias en “batch” nos permitirán establecer únicamente los parámetros de sorción en función del modelo que mejor ajuste a los resultados experimentales pero tendrán carácter presuntivo. Esto es, estudiar cómo se comportaría el sistema al alcanzarse el equilibrio, lo que ocurre en general, a tiempos de contacto largos en el sistema dinámico.

En lo referente a las isothermas de sorción, se puede observar un aumento lento de q vs. C_e para todas las duplas en estudio, lo que indica que se necesitan altas concentraciones de ión metálico para alcanzar el equilibrio y hacer que el sólido se sature en el analito.

De los dos modelos de isothermas de sorción estudiados, los mejores ajustes se obtuvieron con el modelo de Langmuir que mostró valores de R^2 cercanos a 1. Este modelo fue aplicado a la adsorción de iones metálicos sobre diferentes sólidos, ya sean mesoporosos¹⁸, criogeles de hidroxihapatitas³, sílica gel modificados⁶, etc, mostrando una muy buena

correlación entre los resultados experimentales y los valores predichos por el modelo teórico.

En la Tabla 3.5 se muestran los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich calculados a partir de las linealizaciones correspondientes.

Tabla 3.5: Parámetros de adsorción de los modelos de Langmuir y Freundlich aplicados a los diferentes sistemas sólido-analito.

Sistema	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	q_{\max} (mmol g ⁻¹)	K_L (L mmol ⁻¹)	R^2	K_F (mmol g ⁻¹) ^{1/n} (L mmol ⁻¹) ^{1/n}	N	R^2
Cr (VI)+APS20%	4.36	1.69	0.9988	0.002	1.02	0.9899
Cu(II)+APS20%	6.35	0.39	0.9712	3.40	2.27	0.8797
V(V)+APS20% pH= 5	1.26	9.61	0.9998	5.22	1.35	0.9786
V(IV)+APS20% pH= 5	0.58	5.30	0.9893	1.13	1.65	0.8210
V(V)+APS20% pH= 3	0.63	0.33	0.9863	0.77	1.97	0.9842
V(IV)+APS20% pH= 3	0.26	0.08	0.9921	3.22	0.52	0.9855
V(V)+MCM-41 pH=5	0.14	2*10 ⁻⁴	0.9905	1.78	1.99	0.9398
V(IV)+MCM-41 pH=5	0.17	3*10 ⁻⁵	0.9741	7.16	1.06	0.8688
Au(III)+MPS20%	2.48	1.18	0.9926	1.11	1.49	0.9779
Ag(I)+NN20%	1.73	0.73	0.9961	2.22	0.96	0.9779

Los valores de capacidad máxima calculados (q_{\max}) por Langmuir y corregidos por blanco de sílica, son importantes desde el punto de vista analítico ya que muestran la potencialidad de los materiales como sorbentes en SPE. Los valores de K_L se relacionan con las energías de sorción a través de la ecuación de Arrhenius de modo tal que, a menor K_L , mayor será la afinidad del sólido por el ión metálico. Así, si comparamos los sistemas con APS20% como sorbente, se observa que los valores de K_L calculados son tanto menores cuanto más grande es el valor de q_{\max} . Por otra parte, se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que los informados por Chirón⁶ y Shin¹⁸ para la adsorción de fosfatos sobre adsorbentes mesoporosos comparables a los estudiados en esta tesis.

En cuanto al grado de ajuste de los datos experimentales con el modelo de Freundlich, ha sido muy pobre por lo que no se analizarán en detalle los valores mostrados en la Tabla 3.5. Probablemente, la falta de correlación pueda atribuirse a la limitación que presenta el modelo en términos de inexistencia de una cota superior para la adsorción de los iones

metálicos sobre el sólido. De hecho, el modelo simplifica la interacción sorbato/sorbente ya que considera a este último como un sólido con número infinito de sitios activos. Esto se aparta de la realidad toda vez que la masa de sólido utilizada en la MC es limitada, al igual que es limitado el porcentaje de funcionalización de la sílica mesoporosa.

3.3.5 Estudio cinético de la adsorción de iones metálicos sobre sólidos mesoporosos híbridos de sílica.

Los resultados experimentales obtenidos a través de los estudios cinéticos de sorción de cada especie elemental sobre cada sólido particular, fueron modelados mediante los cuatro modelos descritos en 3.1.4. Los mejores ajustes se obtuvieron mediante el modelo cinético PO2.

En cada uno de los capítulos que siguen mostraremos las curvas experimentales de q vs t para cada dupla adsorbente/adsorbato a pH optimizado, así como los resultados del modelado PO2.

En todos los casos se ha observado que los valores de q predichos coinciden con los experimentales a tiempos largos de sorción, pero subestiman ligeramente la cantidad de metal adsorbido a tiempos cortos. Sobre este hecho se puede presumir que hay más de un factor que afecta la adsorción a tiempos cortos.

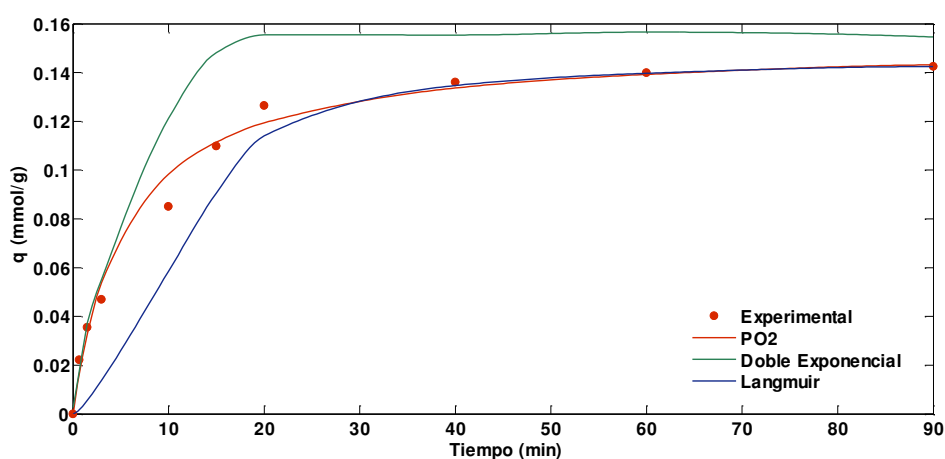


Fig.3.16: Comparación de los valores experimentales de q vs. t con los valores predichos por PO2, DE y Langmuir para Cr (VI) sobre APS20% .

Solamente con fines comparativos, se muestra la curva de adsorción experimental de Cr(VI) sobre APS20% en comparación con el ajuste PO2, DE y Langmuir. (Fig. 3.16). Las

predicciones según PO1 han revelado grandes diferencias con los datos experimentales y no se muestran en la Figura.

Si bien DE y Langmuir no muestran buenos ajustes con los datos experimentales, se puede ver que DE predice mejor q a tiempos cortos, mientras que Langmuir lo hace a tiempos largos de sorción. Por otra parte, tal como dijéramos anteriormente, PO2 permite el mejor ajuste global respecto de la curva experimental. Esto demuestra que los modelos aplicados son simplificaciones que no pueden explicar el conjunto de datos experimentales. Por otro lado, los resultados revelan la existencia de dos zonas de comportamiento diferenciado. Esta circunstancia, sumada a las hipótesis en las que se basan los modelos de PO2 y DE (sección 3.1.4.2 y 3.1.4.4), podría hacer pensar en la existencia de dos mecanismos que influyen la sorción. La primera hipótesis involucraría un primer mecanismo a tiempos cortos con la adsorción produciéndose por afinidad del ion metálico por los grupos funcionales presentes en la superficie del sólido (3-aminopropilos, 3-mercaptopropilos, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilos, silanoles) ya que este es un paso rápido con velocidad inicial grande. (ver Tabla 3.5). Un segundo mecanismo a tiempos largos podría relacionarse con la difusión del analito hacia los grupos funcionales presentes dentro de los poros mesoscópicos (o paso controlado difusionalmente) que requiere tiempos más largos para los sitios activos sean alcanzados por el sorbato. Otra hipótesis podría relacionarse con dos pasos, uno rápido y otro lento, determinados por la diferencia en la velocidad de adsorción de los metales sobre los silanoles y sobre el funcionalizante.

En el caso de V(IV) y V(V), discutiremos los gráficos de q vs t experimentales y modelados en el capítulo 5 donde se trata la especiación propiamente dicha, ya que es el tiempo de contacto V(IV)/MCM-41 (pH=5) el que permite la especificidad por V(IV) sin interferencias de V(V).

La Tabla 3.6 muestra los parámetros cinéticos calculados por el modelo PO2.

Tabla 3.6: Parámetros cinéticos calculados del modelo PO2.

Sistema	q_e (mmol g ⁻¹)	h (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	k_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
Cr(VI)+APS20%	0.152	0.028	$6.44 \cdot 10^{-4}$	0.9983
V(V)+APS20% pH=3	0.169 ¹	0.196 ¹	6.84 ¹	0.9921 ¹
	0.702 ²	0.016 ²	0.03 ²	0.9949 ²
V(IV)+APS20% pH= 3	0.157	0.160	6.53	0.9998
V(V)+APS20% pH=5	1.228	0.925	1.39	0.9982
V(IV)+APS20% pH= 5	0.539	0.091	$2.65 \cdot 10^{-2}$	1.0000
V(V)+MCM-41 pH=5	0.075	0.002	0.36	0.9908
V(IV)+MCM-41 pH=5	0.058	0.006	1.71	0.9925
Cu(II)+APS20%	0.035	0.013	$1.59 \cdot 10^{-5}$	0.9989
Au(II)+MPS20%	1.929	0.988	$2.65 \cdot 10^{-1}$	0.9956
Ag(I)+NN20%	0.204	0.003	$6.46 \cdot 10^{-2}$	0.9906

1: Primera porción de la curva, 2: Segunda porción de la curva.

Se puede observar que los valores de capacidad de sorción en el equilibrio (q_e) son menores o iguales a los calculados por Langmuir en la sección 3.3.4, resultado esperable ya que ambos modelos se basa en las mismas condiciones de contorno.

Dentro de los parámetros calculados en la Tabla 3.6, son los valores de h o velocidad de adsorción inicial los que ameritan mayor discusión. A través de h se puede observar que aquellos sistemas con capacidad de sorción mayor (Tabla 3.5), revelaron también una mayor velocidad de sorción. Es decir, el paso dominante en la sorción por parte de sólidos mesoporosos híbridos no es la difusión de los sorbatos en los mesoporos sino el contacto inicial del metal con los grupos funcionales de la superficie. Este es un resultado alentador para utilizar analíticamente los sólidos híbridos mesoporosos basados en sílica ya que en FI-SPE los tiempos de contacto sorbato/sorbente son cortos.

3.4 Conclusiones del capítulo 3

Se aplicaron diferentes modelos de equilibrio y cinética de adsorción que mostraron isothermas con comportamiento netamente langmuriano y un posible mecanismo doble para la cinética de adsorción. Se calcularon los parámetros cinéticos del modelo PO2, los que permitieron elaborar presunciones sobre el mecanismo de sorción basado en el tipo de afinidad solido/analito. Como resultado de los hallazgos, se ha evaluado la posibilidad de lograr especificidad para la cuantificación de especies elementales por control del tiempo de contacto adsorbente/adsorbato en sistemas FI-SPE, idea que se ha concretado en las valoraciones analíticas de los capítulos que siguen.

Se calculó la capacidad máxima de sorción para todos los sistemas lo que habilitó a caracterizarlos. Se estudió la influencia del pH, variable que demostró ser de suma importancia en el control de selectividad/especificidad, al momento del desarrollo de los sistemas FI-SPE.

3.5 Bibliografía

1. Ho, Y.S. & McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* **34**, 451-465(1999).
2. Volesky, B. *Sorption and Biosorption*. 103-126(BV Sorbex INC.: Quebec, Canada, 2003).
3. Wang, X. & Min, B. Cadmium sorption properties of poly(vinyl alcohol)/hydroxyapatite cryogels: I. kinetic and isotherm studies. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **43**, 99-104(2007).
4. Lagergreen, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K Svenska Vetenskapsakad Handl* **24(4)**, 1-39(1898).
5. Ho, Y. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials* **136**, 681-689(2006).
6. Chiron, N., Guilet, R. & Deydier, E. Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: Isotherms and kinetic models. *Water Research* **37**, 3079-3086(2003).
7. Gómez, V. & Callao, M.P. Chromium determination and speciation since 2000. *Trends in Analytical Chemistry* **25**, 1006-1015(2006).
8. *Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health*. 120-134(John Wiley & Sons Ltd: The Atrium, Southern Gate, Chichester,).
9. Pérez-Quintanilla, D. et al. Cr(VI) adsorption on functionalized amorphous and mesoporous silica from aqueous and non-aqueous media. *Materials Research Bulletin* **42**, 1518-1530(2007).
10. Crans, D. et al. The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds. *Chemical Reviews* **104**, 849–902(2004).
11. Cruywagen, J.J., Heyns, J.B. & Westra, A.N. Protonation equilibria of mononuclear vanadate: Thermodynamic evidence for the expansion of the coordination number in VO₂⁺. *Inorganic Chemistry* **35**, 1556-1559(1996).
12. Tracey, A.S., Willsky, G.R. & Takeuchi, E.S. *Vanadium: Chemistry, biochemistry, pharmacology and practical applications*. (CRC press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA., 2007).
13. *Environmental Inorganic Chemistry*. (Pergamon Press Inc.: New York, USA, 1988).
14. Burriel Martí, F. et al. *Química Analítica Cualitativa*. (Paraninfo: Madrid, España, 1985).

15. Ran, Y. et al. Adsorption of Au(I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid. *Chemical Geology* **185**, 33-49(2002).
16. Hoffmann, F. et al. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **45**, 3216-3251(2006).
17. Yokoi, T., Yoshitake, H. & Tatsumi, T. Synthesis of Anionic-Surfactant-Templated Mesoporous Silica Using Organoalkoxysilane-Containing Amino Groups. *Chem. Mater.* **15**, 4536-4538(2003).
18. Shin, E.W. et al. Phosphate Adsorption on Aluminum-Impregnated Mesoporous Silicates: Surface Structure and Behavior of Adsorbents. *Environmental science and technology*. **38**, 912-911(2004.)

Determinación de formas inorgánicas de Cr(VI) en aguas naturales

Resumen

En este capítulo se presentarán dos vías alternativas para la valoración de Cr (VI) utilizando, en el primer caso espectrofotometría UV-Vis del complejo coloreado formado entre el analito y 1,5-Difenilcarbazida (DPC) y en el segundo, espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica con horno de grafito (GFAAS). Se mostrarán los diseños de sistemas FI-SPE que han sido acoplados a los dos detectores mencionados y en los que se han incorporado microcolumnas (MC) rellenas con sílica mesoporosa híbrida funcionalizada con 3-aminopropilos (APS). Se discutirá la influencia de las distintas variables operacionales sobre la performance analítica, particularmente aquellas que permitan el máximo aprovechamiento de las ventajas que proporcionan los sólidos mesoporosos híbridos en los procesos de aislamiento y retención del analito.

Índice del capítulo

Resumen.....	90
Índice del capítulo.....	90
4.1 Introducción.....	91
4.2 Determinación de Cr (VI) en aguas naturales mediante detección colorimétrica.....	92
4.2.1 Optimización del pH de sorción de Cr(VI).....	93
4.2.2 Influencia del flujo volumétrico de adsorción y desorción “on-line” de Cr (VI). ...	95
4.2.3 Influencia del volumen de RC inyectado sobre la señal analítica.....	97
4.2.4 El diseño del sistema rFI.....	98
4.2.5 Estudio del factor de preconcentración (FPC) máximo.....	100
4.2.6 Determinación de Cr (VI) y Cr (III).....	100
4.2.6.1 Determinación de Cr (III)	100
4.2.6.2 Performance analítica	101
4.2.6.3 Estudio de interferencias en la valoración de Cr (VI)	102
4.2.6.4 Aplicaciones del método propuesto.....	105
4.3 Preconcentración y cuantificación de Cr (VI) en aguas naturales por FI-SPE-ETAAS.	105
4.3.1 Optimización de la separación de las especies de Cr (III) y Cr(VI) y preconcentración de Cr(VI).	106
4.3.2 Determinación de Cr (VI) y Cr (III).	109
4.4 Conclusiones del capítulo 4.....	114
4.5 Bibliografía.....	115

4.1 Introducción

La especiación de ultravestigios de cromo inorgánico en aguas naturales tiene una gran importancia dada la toxicidad diferenciada de las dos especies elementales más abundantes: Cr (III) y Cr (VI)¹.

Entre las técnicas analíticas disponibles se pueden mencionar las que permiten la valoración de cromo total en una muestra como las espectrometrías de absorción atómica y emisión atómica. Existen otras que permiten realizar valoración de una forma química dada o “especiación” como consecuencia de las características propias de la técnica. Tal es el caso de las cromatografías, las electrometrías, etc.¹

En la mayoría de los casos, estas técnicas no se utilizan solas sino que suele acoplárselas a diferentes sistemas de preconcentración/ aislación/ separación de la matriz que les permiten extender su campo de aplicación.

El análisis en flujo, particularmente el de inyección en flujo (FIA), ha sabido articular de una manera simple, robusta y fácil de automatizar, la conexión entre la etapa de preparación de muestra y la detección y valoración del mensurando. A estas características altamente deseables en el momento de desarrollar metodologías aplicables en los ámbitos científicos e industriales, debe sumarse la facilidad del trabajo “en línea”. De esta manera, procedimientos tediosos y elaborados como diluciones, reacciones de derivatización, extracción, etc, pueden realizarse con mínima intervención del operador, lo que minimiza la contaminación debida a la manipulación de la muestra².

Si bien los sistemas FIA nacieron con la intención de manipular muestras y reactivos de manera sencilla, muchas otras ventajas analíticas fueron descubriéndose con el paso del tiempo. Entre estas ventajas se puede mencionar la incorporación de microcolumnas (MC) empaquetadas con un sólido ad-hoc para aislar y preconcentrar “en línea” diferentes especies químicas permitiendo el análisis de “especiación” aún con detectores típicos de, por ejemplo, metal total.

La bibliografía abunda en publicaciones en las que los sistemas FI-SPE utilizan diferentes sorbentes para su mejor funcionamiento. Alguno de ellos son considerados “clásicos” como las Amberlitas^{3,4}, la sílica gel funcionalizada^{5,6}, las resinas de copolímeros poliestireno / divinilbenceno⁷, etc.

Más recientemente han aparecido trabajos protagonizados por otros sólidos como es el caso de los materiales mesoporosos dados sus atributos como: gran área superficial, alta resistencia química y térmica, alta capacidad de sorción y facilidad de funcionalización⁸. Estas aplicaciones, sin embargo, han sido adoptadas solamente en sistemas en “batch” para aislar metales de la matriz de muestra ya que los tiempos de contacto entre el sorbente y el sorbato usualmente necesitan ser elevados^{9,10,11,12}. En los trabajos más recientes se ha mostrado la utilidad analítica de los materiales híbridos mesoporosos para la preconcentración de elementos traza “en batch”, pero recurriendo a esquemas de elución y acondicionamiento en numerosos pasos^{13,14}.

Este capítulo presenta el uso de APS como material de relleno en sistemas FI-SPE para la retención de cromo hexavalente, lo que se acompaña de esquemas de retención con tiempos de contacto sorbente/sorbato relativamente altos y liberación simple y eficiente (en microlitros o mililitros) del mensurando mediante el uso de soluciones eluyentes capaces de formar complejos, modificar el pH y/o el potencial redox del medio. Todo ello en la línea y con altos factores de enriquecimiento del analito (ver más abajo) en la solución que alcanza el detector.

4.2 Determinación de Cr (VI) en aguas naturales mediante detección colorimétrica.

La espectrofotometría UV-vis es una de las técnicas más utilizadas para la determinación de vestigios de Cr(VI) (cerca de un 65% del total de publicaciones hasta el año 2006, según Gómez y colaboradores¹).

Entre las técnicas colorimétricas, la más popular es la que involucra 1,5-Difenilcarbazida (DPC). El Cr (VI) y la DPC (Fig.4.1-a) reaccionan para dar un complejo catiónico coloreado entre Cr(III) y el producto oxidado de la DPC o difenilcarbazona (DPCO) (Fig.4.1-b), que absorbe a 540-550 nm. La reacción es específica para Cr(VI) en un medio ácido mineral (Ec.1) y fue descrita por Sandell en 1959¹⁵. La Ecuación 1 muestra que una solución de Cr(VI) en medio ácido (en general sulfúrico) reacciona con DPC (H₄L) para reducir el cromo a Cr(III) y dar lugar a la formación del complejo catiónico rojo Cr(III)-DPCO (Cr(HL)₂⁺). O sea que la reacción involucra un equilibrio combinado ácido/base, redox, formación de complejos para obtener el producto. La primera aplicación de esta reacción en línea fue informada por Jorgensen y Regitano en 1980¹⁶.

Vale aclarar que no es posible obtener el complejo Cr-DPCO por reacción directa entre Cr(III) y difenilcarbazona dado que el hexaaco-complejo de Cr (III)¹⁷ es muy estable .

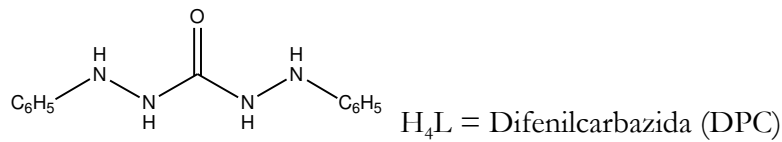
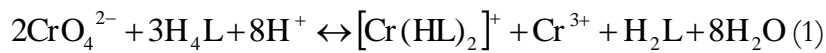


Fig.4.1-a: Estructura química de la 1,5-Difenilcarbazida.

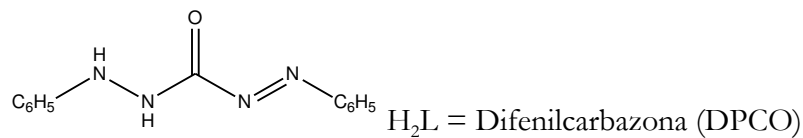


Fig.4.1-b: Estructura química de la Difenilcarbazona.

La Fig. 4.2 muestra el arreglo experimental utilizado para la preconcentración y valoración de Cr(VI) por espectrofotometría utilizando (DPC) como reactivo colorimétrico (Ver sección 2.7.1 para descripción del procedimiento utilizado).

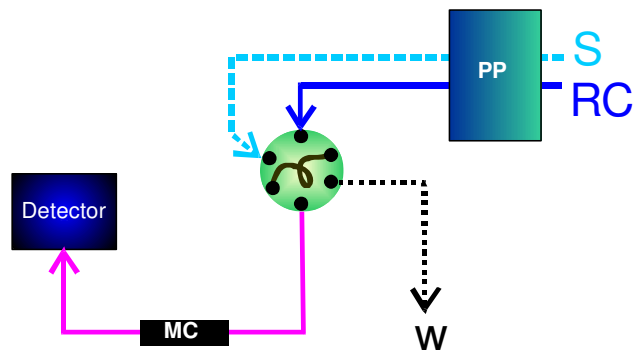


Fig. 4.2: Sistema r-FIA colorimétrico para la preconcentración y detección de Cr(VI) en línea.

4.2.1 Optimización del pH de sorción de Cr(VI)

En la Fig. 4.3 se observa la variación de la capacidad de adsorción (q) en función del pH para Cr(VI) y Cr (III) sobre APS20%.

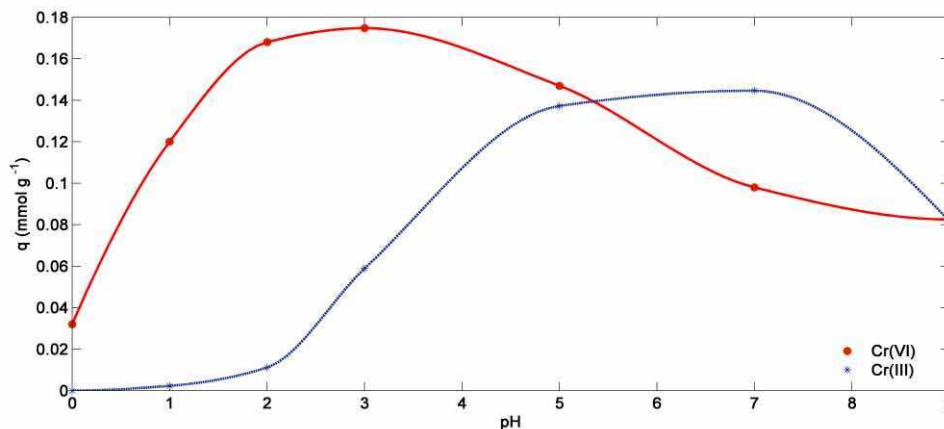


Fig.4.3: Variación de la capacidad de adsorción de Cr (VI) y Cr (III) sobre APS20/ vs. pH.

El Cr(VI) posee un máximo de capacidad de adsorción entre pH 2-3, mientras que Cr(III) muestra un máximo para pH 6-7. Este hecho puede ser explicado teniendo en cuenta el tipo de interacción, esencialmente electrostática, que existe entre el sólido y el analito a los diferentes pHs ensayados. A muy bajas concentraciones y pHs cercanos a 2, el Cr(VI) se encuentra cargado negativamente en la forma cromato ácido. De acuerdo a lo informado por Lam y colaboradores¹⁷, a este valor de pH la superficie del sólido presenta una carga neta positiva dada por los grupos aminopropilos ya que los grupos silanoles no funcionalizados se encuentran en la forma neutra (-Si-OH)¹⁸ o punto de carga PZC igual a cero. A este valor de pH se produce la retención sorbente/sorbato por atracción electrostática. A medida que el pH aumenta por encima de 3, los grupos silanol van adquiriendo carga negativa mientras que los grupos amino permanecen cargados positivamente¹⁷. Dada la mayor proporción de silanoles en el sólido, se origina una repulsión electrostática entre el analito y la superficie, observándose una caída abrupta de q a pHs más alcalinos donde además, el cromo se presenta como cromato deprotonado (ver pKs en Tabla 3.1). Las bajas capacidades a pH menor que 2 se deben principalmente a la conversión de HCrO_4^- al H_2CrO_4 . (ver pKs en Tabla 3.1)

La capacidad de sorción de Cr(IV) presentó valores máximos entre pH= 2-3, con $q_{\text{max Cr(VI)}}=4.35 \text{ mmol g}^{-1}$ y $q_{\text{max Cr(III)}}= 0.007 \text{ mmol g}^{-1}$, valores que revelaron la posibilidad de tener una gran selectividad hacia Cr(VI) (en su forma aniónica HCrO_4^-) utilizando el sólido APS20%, con adsorción despreciable de Cr(III), presente en su forma catiónica a dichos pH.

Para las experiencias siguientes, se utilizó pH=2 a fin de maximizar las diferencias de sorción entre Cr(VI) y Cr(III). Este valor de pH se prefirió a 3 ya que en el primer caso, la

solución de trabajo (en HCl 0,01 M) presenta un mayor poder regulador (β crece con la concentración de protones).

4.2.2 Influencia del flujo volumétrico de adsorción y desorción “on-line” de Cr(VI).

Para optimizar la preconcentración de Cr(VI) sobre la MC empaquetada con APS20% es necesario considerar las diferentes variables operativas que afectan el desempeño de la MC. Los flujos volumétricos de adsorción y elución (o desorción) son los parámetros que definen los tiempos de contacto analito/sorbente y analito adsorbido/eluyente.

En la Fig.4.4 se observa la variación de la señal a la salida del detector (en altura de pico) en función del flujo volumétrico de adsorción/desorción. En este punto cabe aclarar que de acuerdo con el diseño del sistema FI propuesto, la bomba trabaja al mismo caudal para la adsorción y la desorción y nunca se detiene por lo que los valores debieron mantenerse idénticos.

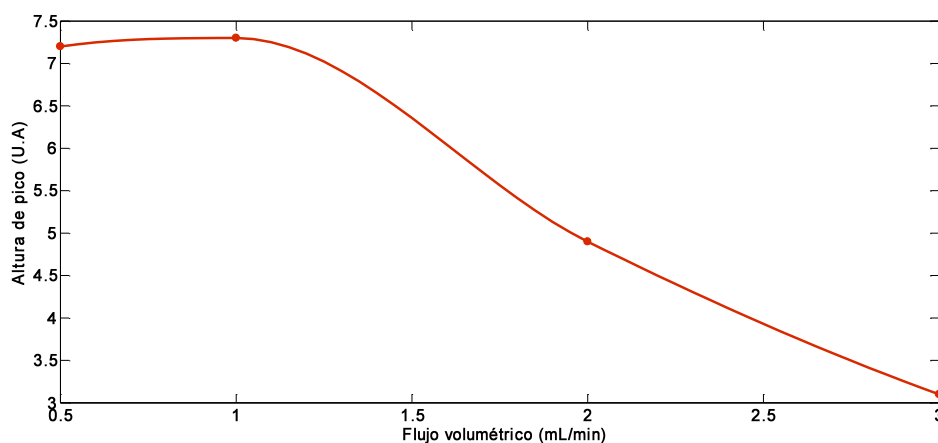


Fig.4.4: Señal analítica del complejo catiónico coloreado Cr(III)-1,5-Difenilcarbazona (a 548 nm) vs flujo volumétrico. Flujo adsorción/desorción: 0.5-3 mL min⁻¹, [Cr(VI)]= 10 µg L⁻¹ en HCl 0.01 mol L⁻¹, FPC= 16, [RC]= 0.2/ p/v DPC en Acetona 1:4 y 0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄.

De esta manera el flujo volumétrico para la sorción de Cr(VI) sobre APS y el de liberación por parte del reactivo colorimétrico fueron modificados entre 0.5-3 mL min⁻¹, evitándose el empleo de valores más altos que producirían un aumento de la compactación del sólido y de la presión interna del sistema. Los valores menores a 0.5 mL min⁻¹ no fueron ensayados por ser incompatibles con la operación adecuada de la bomba peristáltica.

Como puede observarse en la Fig. 4.4, las mejores señales se obtuvieron entre 0.5 y 1 mL min⁻¹. Se eligió este último para la adsorción/desorción dado que valores menores producirían una disminución de la frecuencia de análisis y valores mayores reducirían el tiempo de contacto muestra/APS y con ello las posibilidades de retención (Nótese la caída de la señal a medida que los tiempos de contacto se hacen más cortos o los caudales más altos). Además, el tiempo de contacto entre el analito retenido y el eluyente RC se vería también disminuido a flujos volumétricos mayores, disminuyendo la eficiencia de formación del complejo coloreado Cr(III)-DPCO. Entonces, dos efectos combinados: eficiencia de retención sobre APS y eficiencia de liberación del complejo son los responsables de la caída de señal.

Tal como describiéramos en la sección experimental, se trabajó con un factor de preconcentración constante (FPC) igual a 16 entendiéndose como FPC al cociente entre el volumen de muestra que fluye a través de la MC y el volumen de reactivo colorimétrico (RC) empleado para la liberación del analito. Los volúmenes de muestra que contiene al analito y de los volúmenes de RC se fijaron en 4 mL y 250 μL, respectivamente. Entonces, para cambiar el flujo volumétrico manteniendo constante el volumen de solución de Cr(VI) que atraviesa la columna rellena con APS, se varió el tiempo de preconcentración (t_{pc}) o tiempo de contacto sorbente/sorbato entre 80 y 480 segundos.

A estos valores de t_{pc} , el sistema se encuentra fuera del equilibrio y la cinética de sorción comienza a gobernar el desempeño analítico. En la Fig. 4.5 se muestra la curva de capacidad de sorción q en función del tiempo de contacto analito/sólido “en batch” y el modelado de los datos experimentales mediante Pseudo Orden 2 (PO2) que presentó la mejor correlación.

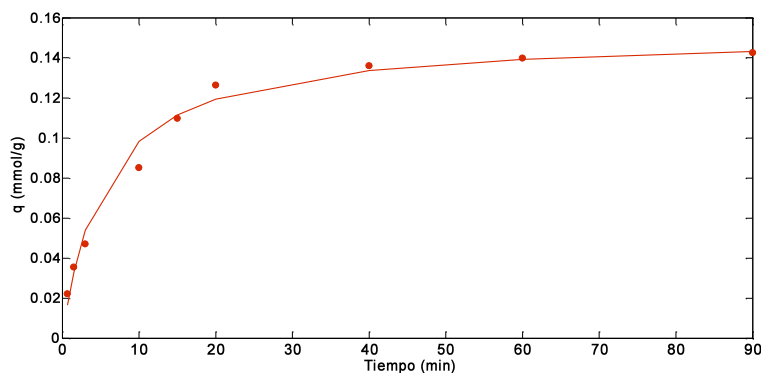


Fig.4.5: Curva de q vs. t para Cr (VI) sobre APS20/. Comparación de datos experimentales y predichos por el modelo PO2.

Si bien el sistema llega al equilibrio a los 20 minutos, el sistema FIA tiene la ventaja del trabajo en tiempos constantes y reproducibles que permite utilizar t_{pc} menores. En cuanto a la velocidad inicial de adsorción, se obtuvo un valor calculado por $PO_2 = 0.028 \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (Ver Tabla 3.6, capítulo 3). En particular, el sistema FIA reverso o rFIA empleado ha dado gran flexibilidad a las operaciones llevadas a cabo durante la valoración. Nótese que en este caso la muestra circula por el canal de “carrier” permitiendo ajustar la eficiencia de retención de APS a través de cambios en el tiempo de contacto, los que pueden así alargarse para optimizar la interacción sorbente/sorbato (ver más arriba). Por otra parte, RC se inyecta en el canal de muestra lo que obliga al uso de reacciones rápidas para liberar el analito. Estos hechos se discutirán en las secciones siguientes.

4.2.3 Influencia del volumen de RC inyectado sobre la señal analítica

La proporción de acetona utilizada en la preparación de RC (25% v/v) fue seleccionada como un compromiso entre la disminución del efecto Schlieren (producido por un gradiente de índices de refracción entre el “carrier” y RC) y el aumento de la solubilidad del sólido DPC. El aumento de la concentración de DPC en la solución permite una disminución de los volúmenes de RC inyectados que condicionan el máximo valor alcanzable de FPC.

Por otra parte y tal como se observara en la Ec.1, la reacción entre Cr (VI) y DPC es protón dependiente por lo que la concentración y el tipo de ácido mineral utilizados son de suma importancia.

Para esta valoración, se ensayaron dos ácidos fuertes, HCl y H_2SO_4 cuyas concentraciones fueron variadas entre $0.01 - 0.25 \text{ mol L}^{-1}$ (Fig.4.6)

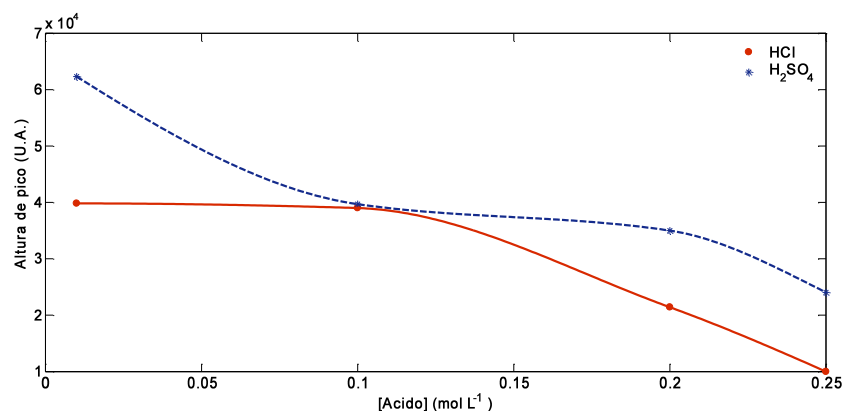


Fig.4.5: Influencia del tipo y concentración de ácido sobre la señal analítica.

La Figura 4.7 muestra que las mejores señales se obtienen con ácido sulfúrico ya que su fuerza ácida es mayor, tal como lo requiere la reacción que nos ocupa. En cuanto a la concentración a utilizar, se trabajó con 0.1 mol L^{-1} ya que el sulfúrico es un ácido que podría disminuir la vida útil de la columna de APS hidrolizando los grupos funcionales orgánicos.

El ácido nítrico no fue ensayado ya que es un oxidante que interfiere la reacción de interés a la vez que oxida los grupos amino de APS.

La Figura 4.6 muestra la influencia del volumen de RC inyectado (altura de pico) sobre la señal analítica.

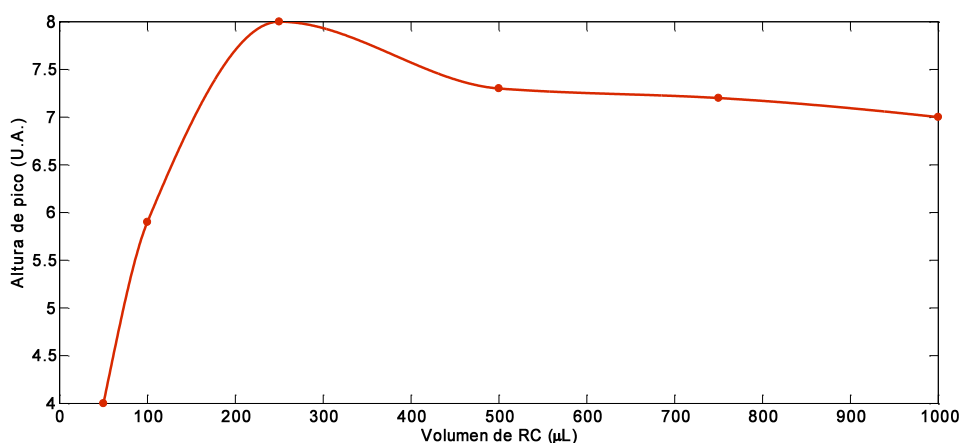


Fig.4.7: Variación de la señal analítica con el volumen de RC utilizado.

Los volúmenes fueron variados entre $50\text{-}1000 \mu\text{L}$, manteniéndose el flujo volumétrico de adsorción/desorción en 1 mL min^{-1} y el t_{pc} en 240s .

Un valor de $250 \mu\text{L}$ resultó el óptimo para el desarrollo de color y la liberación de cromo por lo que se lo seleccionó para todas las experiencias. A valores menores, la señal analítica disminuye, probablemente debido a la falta de reactivo y/o interacción pobre entre el Cr(VI) y el RC. A valores mayores se observaron dobles picos asimétricos que podrían relacionarse con una deficiencia del analito en el centro del bolo de muestra lo que conduce a la aparición de picos “con hombros” (*humped peaks*) con el consecuente descenso de altura en el máximo de la señal transitoria.

4.2.4 El diseño del sistema rFI

Para mejorar la performance analítica del método es necesario buscar la adsorción cuantitativa del Cr(VI) sobre APS y asegurar su liberación completa en el mínimo volumen

de eluyente posible. Tal como mencionáramos en la introducción, los sólidos mesoporosos requieren tiempos de contacto sólido-solución relativamente elevados para ser eficientes como sorbentes, y esa es la razón por la que sólo se encuentran en la literatura procedimientos en “batch”.

Entonces, la operación en línea requiere un sistema diseñado para permitir tiempos de contacto relativamente largos para la sorción de Cr(VI), aún cuando la frecuencia de análisis se vea disminuida. Para llevar a cabo esto, se diseñó un sistema FI reverso (rFI) en el que la muestra pasa a través del canal de “carrier” interactuando con el relleno de la MC por un tiempo t_{pc} . Con respecto a la liberación completa del analito adsorbido, se encontró que la solución de DPC en ácido sulfúrico resultaba apropiada ya que permite la reducción de Cr(VI) a Cr(III) junto con el desarrollo del compuesto catiónico rojo de la Eq. 1 en tiempo breve y volumen mínimo. De esta manera el Cr(VI) es retenido en forma aniónica por interacción electrostática con APS20% y liberado como complejo catiónico rojo al conmutar la válvula ya que el relleno permanece protonado a lo largo de la medición. Adicionalmente, la elución es sencilla ya que ambas reacciones, transferencia de electrones y formación del complejo, son rápidas. Otra ventaja es el tiempo de vida de la columna ya que el entorno redox es siempre reductor no dejando espacio para la degradación de APS. De esta manera se puede utilizar el relleno por más de 300 ciclos sin pérdida de sensibilidad.

Otro aspecto importante para discutir es la interferencia de ácido sulfúrico por ser uno de los componentes del RC. Afortunadamente, un volumen de inyección de 250 μL de RC significa un tiempo de contacto eluyente/relleno de 0.47 segundos (volumen de lecho de APS= 7.6 μL). Este tiempo es lo suficientemente largo como para liberar el analito y lo suficientemente corto como para **no** retener HSO_4^- (forma en la que se encuentra el ácido sulfúrico al pH de trabajo). De esta manera no existe posibilidad de que HSO_4^- interfiera en la sorción de Cr (VI) en la próxima carga de muestra, eliminándose completamente la interferencia.

Esta estrategia refuerza las aserciones de Hansen y Miró¹⁸ con respecto a la posibilidad de realizar procedimientos novedosos basados en esquemas de discriminación cinética utilizando sistemas en flujo. Nótese que las posibilidades dadas por el rFI presentado, largos tiempos de contacto analito/APS y breves tiempos de contacto con la interferencia principal (HSO_4^-), hacen que FI o técnicas relacionadas se conviertan en la única posibilidad de llevar a cabo la aplicación.

4.2.5 Estudio del factor de preconcentración (FPC) máximo.

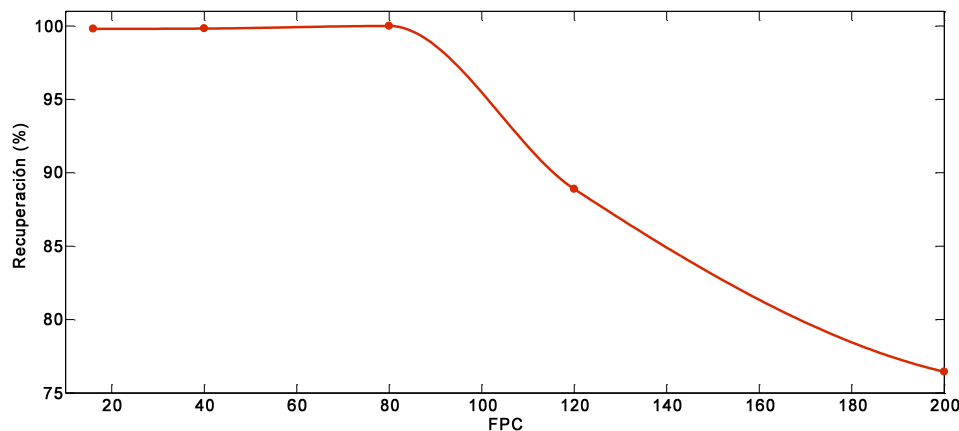


Fig.4.8: Variación del porcentaje de recuperación de Cr(VI) para diferentes valores de FPC.

La Figura 4.8 muestra la variación del porcentaje de recuperación de Cr(VI) para diferentes valores de factor de preconcentración (FPC), entendido este último como el cociente entre el volumen de muestra a preconcentrar y el volumen de eluyente requerido para la liberación del analito. Así, una vez fijado el volumen de elución y los flujos volumétricos de sorción/desorción, se estudiaron los porcentajes de recuperación de Cr(VI) con una solución de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr (VI) preconcentrada durante tiempos variables entre 80-480 segundos, que determinaron los diferentes FPC. Las señales obtenidas se compararon con las que resultan de la determinación colorimétrica directa de soluciones de Cr(VI), cuyas concentraciones coincidían con las esperadas para un 100% de recuperación. Los resultados muestran que para FPC de alrededor de 16 se obtiene un 100% de recuperación de Cr(VI). Por encima de 80 se observa un importante descenso de la señal lo que es atribuible a que todos los sitios de adsorción han sido ya saturados.

4.2.6 Determinación de Cr (VI) y Cr (III)

4.2.6.1 Determinación de Cr (III)

La determinación de Cr (III) se llevó a cabo mediante la recolección de la solución muestra una vez que esta atraviesa la MC que aísla y preconcentra Cr(VI). Dicha cuantificación se realizó por ETAAS con horno de grafito (GFAAS) de manera directa, ya que Cr(III) aparece en aguas naturales en niveles mucho más altos que Cr(VI) lo que hace innecesario su concentración previa. De más esta decir que los experimentos se realizaron con aquellas soluciones en las que se demostró la recuperación completa de Cr(VI) ya que, en caso contrario, se obtendrían errores positivos sistemáticos en la valoración de Cr(VI).

4.2.6.2 Performance analítica

La performance analítica obtenida en condiciones optimizadas mostró una desviación estándar relativa porcentual (RSD%)¹⁹ de 1.8%, calculada a través de la medición de diez ciclos sucesivos de adsorción-desorción de muestras artificiales con contenido de Cr(VI) igual a $3 \mu\text{g L}^{-1}$ (FPC= 16).

La recuperación de Cr (VI) fue de 99.8% y el límite de detección¹⁹ (LOD, calculado como tres veces la desviación estándar del blanco de reactivos, n=10) fue de $0.09 \mu\text{g L}^{-1}$. La curva de calibración fue lineal en un rango de concentraciones amplio ($0.09 - 3 \mu\text{g L}^{-1}$), con una sensibilidad¹⁹ de $1.62 \pm 0.02 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr (III) y $0.03 \pm 0.5 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr (VI) (nivel de confianza del 95%).

Los valores de sensibilidad obtenidos por el método propuesto y el rFI sin preconcentración han revelado que no existen diferencias significativas (nivel de confianza del 95%), lo que demuestra que la eficiencia de la MC rellena con APS20% es muy alta.

En la Tabla 4.1 se muestran los parámetros de calidad del método propuesto comparados con los resultados de literatura en los que incluso, se utilizan técnicas analíticas más sofisticadas como plasma inductivo acoplado a espectrometría de masas (ICP-MS). Puede observarse que la mayoría de los parámetros son comparables (ver LODs, ámbitos dinámicos de linealidad, volúmenes de muestra utilizados), observándose con nuestra metodología la mejor sensibilidad de todas junto con la mayor precisión. En cuanto al tiempo de vida de la columna, en algunos casos no está informado y en el sistema SI-BI-LOV se utiliza renovación del sólido con cada introducción de muestra, lo que constituye una ventaja muy difícil de superar.

Tabla 4.1: Tabla comparativa de las figuras de mérito del método propuesto, comparado con diferentes metodologías publicadas.

Parámetro	Método propuesto	Columna en autosampler-GFAAS ²⁰	KR PTFE-GFAAS ²¹	SI-BI-LOV-GFAAS ²²
Ecuación de la regresión (Cr, $\mu\text{g L}^{-1}$)	1,62[Cr] + 0,03	0.089[Cr] + 0,034	0,37[Cr] + 0,034	0,27[Cr] + 0,002
R ²	0.998	0.9992	0,997	0,998
Ámbito dinámico Lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,3-3	0,4-8	0,01-1.25	0,12-1,5
Volumen de muestra (mL)	4	5	2	2
Flujo de adsorción/desorción (mL min^{-1})	1	2	5	4,5
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$, 3s)	0,09 (n=10)	0,08	0,016	0.03
RSD%	1,8	3,5	2.4	3.8
FPC	16,0	5,6	16,3	12,9
Frecuencia analítica (h^{-1})	15	28	16,7	15
Tiempo de vida de la columna	300	no reportado	no reportado	renovable
Dimensión de la columna: Largo (cm) x d.i.(cm)	1x0,1	0,5x0,3	125x0.05	0.7x0,16

4.2.6.3 Estudio de interferencias en la valoración de Cr (VI)

Utilizando la metodología analítica descrita, se realizó un estudio de interferencias de ocurrencia típica en aguas naturales. Para ello se prepararon soluciones sintéticas conteniendo $3 \mu\text{g Cr(VI) L}^{-1}$ a las que se adicionaron los concomitantes que se muestran en las Tablas 4.2 y 4.3. Las concentraciones de interferente adicionado respetaron las habituales en aguas de río.

Tabla 4.2: Estudio de recuperación de Cr(VI) en presencia de interferencias catiónicas (n=3).

Interferencia	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Recuperación
Al (III)	100	97.6 \pm 0.2
	250	99.3 \pm 0.4
	500	97.2 \pm 0.3
Cu (II)	20	98.5 \pm 0.2
	200	94.7 \pm 0.2
Zn (II)	100	95.3 \pm 0.1
	1000	94.0 \pm 0.1
Fe (III)	100	98.7 \pm 0.2
	1000	102.0 \pm 0.1
Ca (II)	50000	77.4 \pm 0.3
Mg (II)	50000	81.3 \pm 0.3
Cr (III)	100	96.7 \pm 0.3

Tabla 4.3: Estudio de recuperación de Cr (VI) en presencia de interferencias aniónicas (n=3).

Interferencia	Concentración (mol L^{-1})	% Recuperación
Sulfatos	10 ⁻³	86.4 \pm 0.2
Fosfatos	10 ⁻³	99.2 \pm 0.2
Cloruros	0.1	99.3 \pm 0.1
Nitratos	0.1	98.5 \pm 0.2

Se puede observar que, aún en presencia de altas concentraciones de los aniones y cationes ensayados, el Cr(VI) presenta una excelente recuperación. La excepción (ver Tabla 4.2) la constituyen altas concentraciones de Ca(II) y Mg(II) ya que los porcentajes de recuperación de Cr(VI) disminuyen a 81,3% y 77,4%, respectivamente. Este hecho podría atribuirse a la formación de compuestos no cargados entre Cr(VI) y estos iones, lo que haría que Cr(VI) no se eluya completamente en el pulso del RC. Así, para aquellos casos en que la concentración de estos interferentes supere 50 mg L⁻¹, la valoración de Cr (VI) deberá realizarse mediante agregado patrón para evitar un “*bias*” negativo del resultado. Cabe señalar que un pretratamiento con un complejante fuerte de Ca y Mg como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) no parecería posible para eliminar la interferencia ya que la muestra se encuentra a pH ácido y el EDTA se encontraría protonado. Por el contrario, un exceso de ligando en forma aniónica como sal sódica se transformaría en una interferencia aún mayor que los propios cationes Ca y Mg.

La influencia de los ácidos minerales nítrico, sulfúrico y fosfórico (Tabla 4.3) fue también estudiada en ocasión del trabajo. El HNO_3 , si bien no produce un descenso de la señal analítica, genera una deriva de la línea de base en el momento de la medición por lo que no se lo utilizó para llevar a pH la muestra. El HCl no muestra interferencias hasta 0.01 mol L^{-1} por lo que se convirtió en la mejor opción para el acondicionamiento de APS. El ácido sulfúrico cuando está presente en la muestra, produce un descenso en la recuperación del analito para concentraciones mayores a 0.001 mol L^{-1} , debido principalmente a la competencia del anión HSO_4^- con el HCrO_4^- al pH de trabajo. En cuanto al ácido fosfórico (como H_2PO_4^- al pH de operación) y a diferencia de lo ocurrido con el anión HSO_4^- , no se observa descenso de la recuperación hasta concentraciones de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$. Esta circunstancia podría deberse a que existe una accesibilidad diferente a los poros del relleno ya que el tamaño del ión hidratado H_2PO_4^- es mayor que el de HSO_4^- , lo que se genera una resistencia a la incorporación del primero y una mayor tolerancia para concentraciones más altas.

Con el objetivo de estudiar la aplicación del método colorimétrico a muestras de agua de mar, se evaluó la influencia de concentraciones crecientes de NaCl (Fig.4.9).

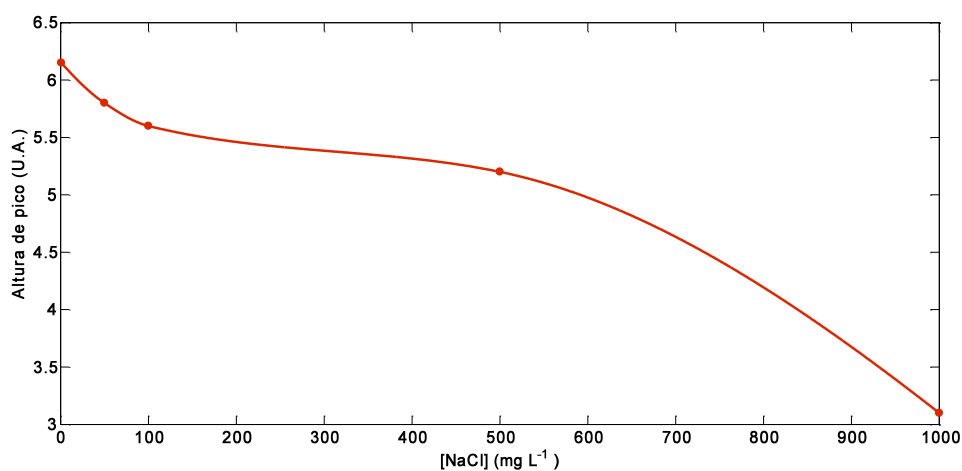


Fig.4.9: Variación de la señal analítica por el efecto salino.

Se observa una caída abrupta de la señal para concentraciones salinas mayores a 1000 mg L^{-1} , lo cual no permite el uso de sólidos APS20% para la cuantificación de Cr(VI) en estas muestras. Esto puede deberse, muy probablemente, a que la fuerza iónica del medio condiciona la interacción analito/sorbente impidiendo su sorción cuantitativa.

4.2.6.4 Aplicaciones del método propuesto

En la Tabla 4.4 se muestra la aplicación del método propuesto a la valoración de Cr(VI) y Cr (III) en muestras de agua de ósmosis, mineral y corriente. Para ello se agregaron concentraciones conocidas de los analitos a fin de estudiar la recuperación de la señal en matrices reales. Si bien este experimento no es un “*test*” de trazabilidad, ha resultado la mejor opción dada la carencia de materiales certificados para especies químicas.

Tabla 4.4: Determinación Cr (VI) y Cr (III) en muestras de aguas.

Muestra	Cr (VI) agregado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr (III) agregado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr (VI) encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Método propuesto)	Cr (II) encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) (ETAAS)	Cr total encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$) (ETAAS)*
MilliQ	0	0	0	0	0
	2	2	2.1 \pm 0.1	2.1 \pm 0.1	4.4 \pm 0.2
Ósmosis	0	0	0.0 \pm 0.1	5.8 \pm 0.1	5.8 \pm 0.2
	2	2	1.9 \pm 0.1	7.9 \pm 0.1	9.8 \pm 0.2
Canilla	0	0	0.0 \pm 0.1	0.8 \pm 0.1	0.8 \pm 0.2
	2	2	2.1 \pm 0.1	3.1 \pm 0.1	5.2 \pm 0.2
Mineral	0	0	0.0 \pm 0.1	2.2 \pm 0.1	2.2 \pm 0.2
	2	2	2.0 \pm 0.1	4.4 \pm 0.1	6.4 \pm 0.2

* Método refieree utilizado para el estudio de recuperación.

La determinación de Cr(VI) fue realizada por interpolación directa de la señal analítica en la curva de calibración. De esta manera, se obtuvo una recuperación del 100% de Cr(VI), mientras que Cr(III) fue fácilmente determinado mediante la recolección de la solución a la salida de la MC.

4.3 Preconcentración y cuantificación de Cr (VI) en aguas naturales por FI-SPE-ETAAS.

Un atributo de los sistemas FIA es facilitar los pasos de preparación de muestras, en particular los correspondientes a separación y concentración del analito en una muestra dada ya que, generalmente, se trata de procesos laboriosos y consumidores de tiempo.

En esta sección presentaremos el empleo de un sistema FI-SPE-ETAAS que tiene incorporada una microcolumna empaquetada con APS para realizar “en línea” y de manera completamente automática, la valoración de Cr(VI) y Cr(III) a nivel de ultravestigios. La

metodología consiste en retener en la columna de APS (cargada positivamente al pH de trabajo) al Cr(VI) en su forma aniónica (HCrO_4^-), para eluirlo luego como catión con cloruro de hidroxilamonio (poderoso reductor) en ácido clorhídrico. De esta manera el Cr(VI) se adsorbe sin interferencias del Cr(III) que atraviesa la columna sin ser adsorbido. El Cr(III) se cuantifica directamente y sin preconcentración por ETAAS tomando ventaja de su más alta concentración en las aguas naturales. La valoración de Cr(VI) se realiza en línea de forma completamente automática tal como expresáramos más arriba.

4.3.1 Optimización de la separación de las especies de Cr (III) y Cr(VI) y preconcentración de Cr(VI).

4.3.1.1 Optimización del pH de retención de Cr(VI).

Las condiciones de retención son las mismas que discutiéramos en la sección 4.2 en la que se seleccionó un pH de trabajo igual a 2. A este pH las formas en las que se encuentran Cr(VI) y Cr(III) son HCrO_4^- y $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ respectivamente, lo que permite una retención específica del anión.

4.3.1.2 Optimización de los flujos volumétricos de adsorción y elución.

Para optimizar el paso de preconcentración y adecuar los volúmenes de elución a las necesidades del horno de grafito (100 μL como tope), la MC se diseñó de manera tal de llevar la dispersión a un mínimo. El flujo volumétrico de sorción de Cr(VI) sobre APS se varió entre 0.5 y 4 mL min^{-1} . No se utilizaron valores mayores ya que se observaron compactación del sólido y aumento de la presión interna del sistema. Los valores más bajos no fueron compatibles con la operación de la bomba peristáltica. Todas las experiencias fueron realizadas con una solución de Cr(VI) de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ a $\text{pH}=2$ con un factor de preconcentración constante (FPC) igual a 27.

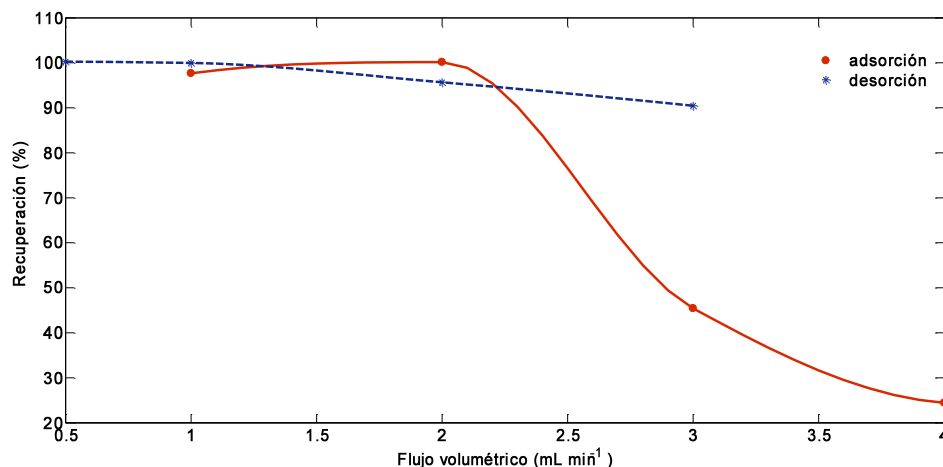


Fig.4.10: Variación de la recuperación de la señal analítica con el flujo de adsorción y desorción.

Para la adsorción de Cr (VI) se eligió un flujo volumétrico de 2 mL min^{-1} (ver curva roja en la Figura 4.10). Se observa que mientras que los valores más bajos disminuyen la frecuencia analítica, los más altos disminuyen el tiempo de contacto sorbente/analito disminuyendo la eficiencia de retención.

Con respecto a la desorción, cualquier valor por debajo de 2 mL min^{-1} permitió la recuperación total del analito (ver curva azul en Fig.4.10). No obstante, se seleccionó un valor de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ como situación de compromiso entre el empleo de un volumen compatible con la operación del horno de grafito y el mayor tiempo de contacto analito adsorbido/eluyente.

4.3.1.3 Optimización del tipo, concentración y volumen de eluyente.

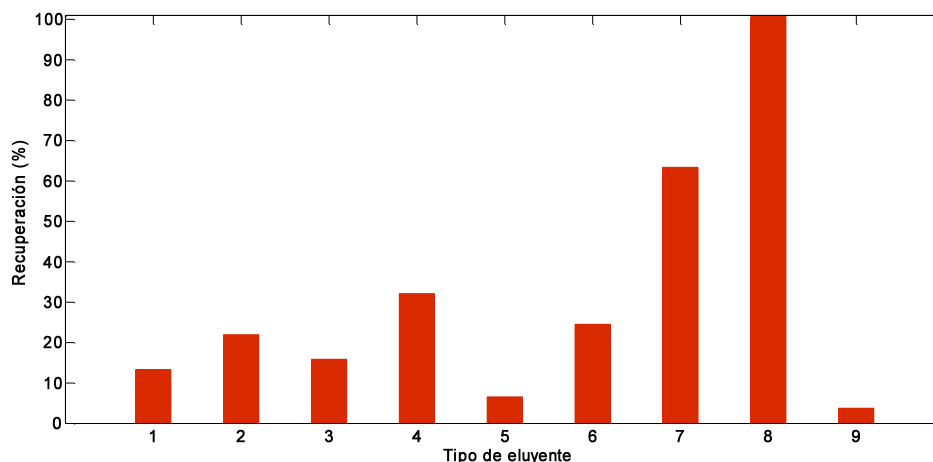


Fig.4.11: Tipo y concentración de eluyente. 1) HCl 0.1 mol L⁻¹, 2) HCl 1.0 mol L⁻¹, 3) HNO₃ 0.1 mol L⁻¹, 4) HNO₃ 1.0 mol L⁻¹, 5) HAcO 0.1 mol L⁻¹, 6) HAcO 1.0 mol L⁻¹, 7) DPC 8*10⁻⁵ mol L⁻¹ en 0.15 mol L⁻¹ H₂SO₄, 8) clorhidrato de hidroxilamina (CH) 10⁻⁴ mol L⁻¹ en HCl 1.0 mol L⁻¹, 9) sulfato de hidrazina (SH) 10⁻⁴ mol L⁻¹ en HCl 1.0 mol L⁻¹. Volumen de elución: 1 mL.

En la Fig. 4.11 se observan los diferentes eluyentes ensayados para obtener la mejor recuperación de señal para una concentración de Cr(VI) de 500 ng L⁻¹ y FPC= 27. Se puede ver que los mejores resultados fueron obtenidos con una mezcla del poderoso reductor clorhidrato de hidroxilamonio (CH) 0,1 mol L⁻¹ en HCl 1,0 mol L⁻¹ (eluyente 8). Esta mezcla permitió la reducción rápida de Cr(VI) a Cr(III) que, en forma catiónica, fue liberado completamente por repulsión electrostática ya que APS permanece cargado positivamente por acción del ácido clorhídrico. Se utilizó un volumen final de 75 μL que resulta compatible con la operación automática del horno de grafito ya que no se requieren submuestras del eluido. Además, los productos de oxidación del eluyente son altamente volátiles y se pueden remover con facilidad del horno durante los pasos de secado y pirólisis sin interferir la atomización. Otra ventaja adicional del eluyente es la de mantener el relleno de la MC en un entorno reductor, preservando la oxidación de los grupos aminopropilo. Este hecho puede ser corroborado por el tiempo de vida de la MC que supera los 300 ciclos de adsorción/desorción.

4.3.1.4 Optimización del factor de preconcentración.

Una vez optimizados el tipo y volumen de eluyente, se estudió el factor de preconcentración máximo (FPC_{max}), parámetro que se encuentra relacionado con la capacidad operativa máxima de la MC empaquetada con APS. O sea, a partir de FPC_{max} se puede conocer la cantidad máxima de analito que podrá ser adsorbida por la MC en

función de la masa de APS cargada en la columna y el flujo volumétrico de adsorción seleccionado. Estos experimentos se realizaron utilizando el eluyente y caudal de elución seleccionados en el ítem anterior.

La Fig. 4.11 muestra la dependencia del % de recuperación del analito con FPC.

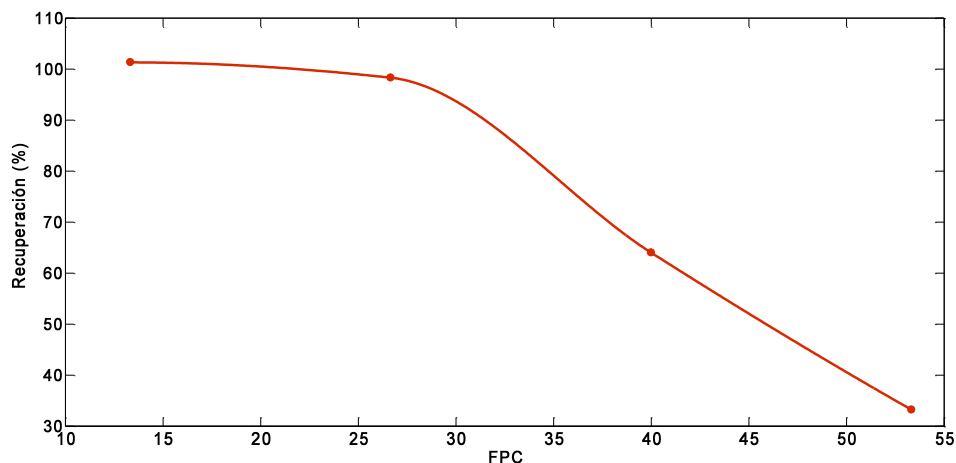


Fig.4.12: Variación del / Recuperación de Cr (VI) con el FPC.

Se puede observar que hasta un $FPC_{max} = 27$ ($t_{pc} = 60$ segundos) se logra cuantitatividad en la determinación. Luego la señal decae debido a que la columna se satura con el analito. De esta manera, $FPC=27$ fue utilizado para la cuantificación de Cr(VI) en todos los experimentos realizados a continuación.

4.3.2 Determinación de Cr (VI) y Cr (III).

4.3.2.1 Programa de temperaturas del horno de grafito para la determinación de cromo.

Como indicáramos en la sección experimental (Capítulo 2), los programas para el horno de grafito se corrieron de acuerdo a lo sugerido por el fabricante. Sin embargo, en el caso particular de Cr(VI) que fuera eluido de la MC en 75 μ L de eluyente, se realizaron pequeñas modificaciones del programa pre-establecido para favorecer la eliminación del volumen relativamente alto de eluyente inyectado. Para ello se modificó el flujo de Ar en la etapa de secado, evitándose proyecciones de la muestra. También se suavizó el secado a través de la modificación de la pendiente en el modo rampa. El programa de temperaturas se muestra en la Tabla 4.5

Tabla 4.5: Programa de temperaturas para la determinación de Cromo por el método FI-SPE-ETAAS propuesto.

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa(s)	Tiempo a temperatura constante (s)	Flujo de Ar (mL min ⁻¹)
secado	100	30	-	0
secado	120	30	-	0.5
secado	120	-	5	1
Pirolisis	500	39	-	1
Pirolisis	500	-	5	0
Atomización	2400	-	3	0
Limpieza	2600	-	2	0.2

4.3.2.2 Performance analítica.

La Tabla 4.6 muestra los parámetros de calidad del método FI-SPE-ETAAS propuesto en comparación con los obtenidos en tres trabajos científicos publicados entre los años 2005-2008.

Tabla 4.6: Parámetros de calidad y cifras de mérito para los métodos propuestos en comparación con otros valores hallados en bibliografía.

Parámetro	Método FI-SPE-Vis propuesto	Método FI-SPE-ETAAS propuesto		SI-BI-LOV ²³	FI-SPE con soporte de PCTFE ²⁴	SIA-SPE con células de <i>Chlorella vulgaris</i> ²⁵	
Analito	Cr(VI)	Cr(VI)	Cr(III)	Cr (VI)	Cr (VI)	Cr (VI)	Cr(III)
sistema de detección	Uv-Vis	GF AAS		GF AAS	FAAS	GF AAS	
Sensibilidad ($\mu\text{g}^{-1} \text{L}$)	1.62	1.551	0.006	0.27	0.0047	0.003	0.17
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.09	0.0012	0.03	0.03	0.4	0.03	0.02
RSD %	1.8	2.5	1.5	3.8	1.8	0.12-2	0.1-2.5
ADL ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.3-3	0.001-0.5	0.03-10	0,01-1.25	1-50	0-2.5	500-1500
Frecuencia analítica (hora^{-1})	15	21		15	30	NR	NR
Tiempo de vida de la MC (ciclos)	>300	>300		renovable	NR	NR	NR
t_{pc} (seg)	240	60	-	12.9	90	NR	NR
FPC	16	27	-	30.1	94	11.6	10.5

NR: No reportado

a- RSD% calculado con 500 ng L⁻¹ Cr (VI)

b- RSD% calculado con 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr (III).

Se observa que el método propuesto presenta valores de límites de detección y sensibilidad muy superiores a los informados en bibliografía mientras que la frecuencia de análisis es similar en todos los casos. Esto muestra la gran aplicabilidad de los sólidos mesoporosos híbridos como materiales para preconcentración de iones metálicos dada por su gran capacidad de sorción y su larga vida útil.

4.3.2.3 Estudio de interferentes en la valoración de Cr (VI).

Se estudiaron las interferencias aniónicas y catiónicas más comunes en la valoración de Cr(VI) en aguas naturales utilizando la metodología analítica descrita. En la Tabla 4.7 se

encuentran resumidos los valores de recuperación de la señal de $[\text{Cr(VI)}] = 0.25 \mu\text{g L}^{-1}$ (FPC= 27) en concentraciones hasta diez veces mayores de posibles interferentes .

Tabla 4.7: Estudio de recuperación de $[\text{Cr (VI)}] = 0.25 \mu\text{g L}^{-1}$ en soluciones binarias de interferencias aniónicas y catiónicas (n=5).

Interferente	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr (VI) hallado ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cr (III)	20	0.24 ± 0.05
	50	0.27 ± 0.03
Fe (III)	100	0.28 ± 0.06
	500	0.30 ± 0.05
Al(III)	100	0.23 ± 0.05
	500	0.22 ± 0.04
Cu (II)	100	0.27 ± 0.05
	500	0.22 ± 0.05
Zn (II)	100	0.25 ± 0.05
	500	0.25 ± 0.05
Ca (II)	50000	0.25 ± 0.06
	100000	0.25 ± 0.05
Mg (II)	10000	0.25 ± 0.05
	50000	0.24 ± 0.05
Na (I)	20000	0.29 ± 0.05
	40000	0.29 ± 0.07
sulfatos	100000	0.29 ± 0.05
	1000000	0.28 ± 0.05
nitratos	100000	0.22 ± 0.05
	1000000	0.24 ± 0.03
cloruros	30000	0.29 ± 0.05
	60000	0.29 ± 0.05
fosfatos	100000	0.29 ± 0.05
	1000000	0.30 ± 0.04

Se puede ver que se obtiene excelente recuperación de Cr (VI) (nivel de confianza 95%) aún en muy altas concentraciones de Ca(II) y Mg(II) que habían mostrado interferir en el método colorimétrico (ver sección 4.2). También es más alta la tolerancia a aniones. Estos hechos pueden atribuirse a las diferencias en tiempo de contacto analito/sorbente que es 4 veces mayor en el método colorimétrico haciendo que la eliminación de interferencias por discriminación cinética sea menos probable en la colorimetría.

4.3.2.4 Aplicaciones analíticas.

La Tabla 4.8 muestra los resultados obtenidos para la cuantificación de Cr(VI) y Cr(III) en muestras de agua de origen diverso.

Tabla 4.8: Resultados de muestras de agua adicionadas con [Cr (VI)]=0.25µg L⁻¹.

Muestra	Cr (VI) agregado (0.25 µg L ⁻¹)	Cr total (µg L ⁻¹) ETAAS	Cr (VI) encontrado (método propuesto) (µg L ⁻¹)	Cr (III) encontrado (método propuesto) (µg L ⁻¹)
DIW	0	0.00±0.1	0.00±0.05	0.00±0.05
	0.25	0.22±0.1	0.25±0.05	0.00±0.05
Ósmosis	0	0.33±0.1	0.03±0.05	0.33±0.05
	0.25	0.62±0.1	0.29±0.05	0.33±0.05
Mineral	0	0.41±0.1	0.02±0.05	0.34±0.05
	0.25	0.71±0.1	0.28±0.05	0.37±0.05
Efluente	0	0.50±0.1	0.05±0.05	0.59±0.05
	0.25	1.04±0.1	0.26±0.05	0.75±0.05
Río	0	0.72±0.1	0.05±0.05	0.76±0.05
	0.25	1.01±0.1	0.24±0.05	0.81±0.05

Para estudiar la bondad de la metodología propuesta se llevaron a cabo experimentos de recuperación. Las muestras de agua DIW, ósmosis, mineral, efluente y río fueron adicionadas de Cr(VI) 0,25 µg L⁻¹. Los resultados muestran una excelente recuperación de Cr(VI) en muestras de DIW, ósmosis y mineral. En estos casos, la cuantificación de Cr(VI) se realizó directamente por interpolación de la señal analítica en la curva de calibración en agua. Cr(III) (presente naturalmente en las muestras) fue determinado mediante la recolección de la solución a la salida de la MC mediante interpolación de la señal en la curva de calibrado. Las muestras de aguas de efluentes industriales y de río mostraron recuperaciones menores al 100% por lo que se recomienda el empleo del método agregado patrón.

Debido a la inexistencia de materiales de referencia para la determinación de Cr(VI) y Cr(III) en aguas, ambas especies fueron determinadas en el material NIST 1643e (Elementos traza en aguas , valor certificado: 20.40±0.25 µg Cr L⁻¹) a través de la metodología propuesta. La suma de los resultados obtenidos para Cr(VI) y Cr(III) igual a 20.4±0.1 µg L⁻¹ estuvo en buena concordancia con el valor certificado para un nivel de confianza del 95%.

4.4 Conclusiones del capítulo 4

En el presente capítulo se mostraron dos metodologías analíticas diferentes para la especiación elemental de cromo, lográndose la separación y preconcentración de Cr (VI) en microcolumnas rellenas con sílica mesoporosa funcionalizada con 3-aminopropilos, con porcentaje de funcionalización del 20% m/m.

El común denominador de ambas metodologías es la posibilidad de explotar las ventajas de los sistemas FI (tiempos de contacto reproducibles, discriminación cinética del analito y sus posibles interferentes) para la determinación de cromo en diferentes muestras de aguas.

El método colorimétrico consiste en un sistema simple rFI que permite aumentar los tiempos de contacto analito-sólido, siendo la primera metodología analítica publicada en la que la preconcentración, elución y detección del analito así como el acondicionamiento del medio para la reutilización del sólido se realizan en línea y en un único paso²⁶

El método FI-SPE-ETAAS tiene la característica de ser completamente automático para la cuantificación de Cr(VI). Todas las operaciones se realizan en la línea sin intervención de operador. También utiliza un diseño simple de configuración FI (usa una única bomba peristáltica) con un esquema de preconcentración, elución y acondicionamiento de medio simple y de alta eficacia²⁷.

En cuanto a la comparación del desempeño en términos de cifras de mérito de cada una de las metodologías presentadas, el límite de detección para FI-SPE-ETAAS es dos veces inferior al del método colorimétrico lo que se debe, básicamente, a que el ETAAS es un mejor detector que el espectrofotómetro UV-vis. Lo mismo ocurre con los ámbitos dinámicos de linealidad. Sin embargo, ambos métodos registran valores de sensibilidad, frecuencia de análisis y tiempos de vida de la columna similares con una ventaja para el método colorimétrico respecto de la precisión de los resultados. Esto último no es un dato menor ya que las espectrofotometrías requieren de equipos más económicos y están más difundidas en los laboratorios de rutina.

4.5 Bibliografía

1. Gómez, V. & Callao, M.P. Chromium determination and speciation since 2000. *Trends in Analytical Chemistry* **25**, 1006-1015(2006).
2. *Advances in Flow Analysis*. (Wiley-VHC: Weinheim, Alemania, 2008).
3. Narin, I., Kars, A. & Soylak, M. A novel solid phase extraction procedure on Amberlite XAD-1180 for speciation of Cr(III), Cr(VI) and total chromium in environmental and pharmaceutical samples. *Journal of Hazardous Materials* **150**, 453-458(2008).
4. Ince, M., Kaplan, O. & Yaman, M. Solid-Phase Extraction and Preconcentration of Copper in Mineral Waters with 4-(2-Pyridyl-Azo) Resorcinol-Loaded Amberlite XAD-7 and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Water Environment Research* **80**, 2104-2110(2008).
5. Spivakov, B., Malofeeva, G. & Petrukhin, O. Solid-phase extraction on alkyl-bonded silica gels in inorganic analysis. *Analytical Sciences* **22**, 503-519(2006).
6. Zhang, N. et al. Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection. *Talanta* **75**, 536-543(2008).
7. Pramanik, S., Dey, S. & Chattopadhyay, P. A new chelating resin containing azophenolcarboxylate functionality: Synthesis, characterization and application to chromium speciation in wastewater. *Analytica Chimica Acta* **584**, 469-476(2007).
8. Jal, P.K., Patel, S. & Mishra, B.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta* **62**, 1005-1028(2004).
9. Yoshitake, H. Highly-controlled synthesis of organic layers on mesoporous silica: their structure and application to toxic ion adsorptions. *New J. Chem.* **29**, 1107-1117(2005).
10. Pérez-Quintanilla, D. et al. Cr(VI) adsorption on functionalized amorphous and mesoporous silica from aqueous and non-aqueous media. *Materials Research Bulletin* **42**, 1518-1530(2007).
11. Im, H. et al. Functionalized sol-gels for mercury(II) separation: a comparison of mesoporous materials prepared with and without surfactant templates. *Microporous and Mesoporous Materials* **70**, 57-62(2004).
12. Sayari, A. & Hamoudi, S. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. *Chem. Mater.* **13**, 3151-3168(2001).

13. Fan, Z. & Bai, F. Determination of trace amounts of silver in various samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after sample preparation using cloud point extraction. *Atomic Spectroscopy* **28**, 30-34(2007).
14. Pérez-Quintanilla, D. et al. Solid phase extraction of Pb(II) in water samples using a new hybrid inorganic-organic mesoporous silica prior to its determination by FAAS. *Microchimica Acta* doi:10.1007/s00604-008-0132-0
15. Sandell, E. *Colorimetric determination of traces of metals*. (NY-London-Interscience: New York, USA, 1959).
16. Jorgensen, S. & Regitano, M. Rapid determination of chromium(VI) by flow injection analysis. *Analyst* **105**, 292-295(1980).
17. Gardner, M. & Comber, S. Determination of trace concentrations of hexavalent chromium. *Analyst* **127**, 153-156(2002).
18. Hansen, E. & Miró, M. How flow-injection analysis (FIA) over the past 25 years has changed our way of performing chemical analyses. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* **26**, 18-26(2007).
19. Miller, J. & Miller, J. *Estadística para Química Analítica*. (Addison-Wesley Iberoamericana: 1993).
20. Som-Aum, W., Liawruangrath, S. & Hansen, E.H. Flow injection on-line preconcentration of low levels of Cr(VI) with detection by ETAAS: Comparison of using an open tubular PTFE knotted reactor and a column reactor packed with PTFE beads. *Analytica Chimica Acta* **463**, 99-109(2002).
21. Cordero, M.T.S. et al. Development of a new system for the speciation of chromium in natural waters and human urine samples by combining ion exchange and ETA-AAS. *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 398-403(2004).
22. Long, X., Miro, M. & Hansen, E.H. Universal Approach for Selective Trace Metal Determinations via Sequential Injection–Bead Injection–Lab-on-Valve Using Renewable Hydrophobic Bead Surfaces as Reagent Carriers. *Analytical Chemistry* **77**, 6032-6040(2005).
23. Long, X., Miro, M. & Hansen, E. Universal Approach for Selective Trace Metal Determinations via Sequential Injection-Bead Injection-Lab-on-Valve Using Renewable Hydrophobic Bead Surfaces as Reagent Carriers. *Anal. Chem.* **77**, 6032-6040(2005).

24. Anthemidis, A.N. & Koussoroplis, S.V. Determination of chromium(VI) and lead in water samples by on-line sorption preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry using a PCTFE-beads packed column. *Talanta* **71**, 1728-1733(2007).
25. Zou, A. et al. Preconcentration and speciation of chromium in a sequential injection system incorporating dual mini-columns coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **63**, 607-611(2008).
26. Kim, M., Stripeikis, J. & Tudino, M. Hybrid mesoporous materials for on-line preconcentration of Cr(VI) followed by one-step scheme for elution and colorimetric determination at ultratrace levels. *Talanta* **77**, 1068-1074(2009).
27. Kim, M., Stripeikis, J. & Tudino, M. Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **64**, 500-505(2009).

**Determinación de formas
inorgánicas de Vanadio (IV, V) en
aguas naturales**

Resumen

En este capítulo se presenta una nueva metodología para la especiación de vanadio inorgánico utilizando un sistema FI-SPE-ETAAS. El sistema utiliza dos columnas ubicadas en paralelo que permiten la separación no cromatográfica de los analitos V(V) y V(IV), su preconcentración y posterior cuantificación a nivel de ultratrazos.

Las dos microcolumnas utilizadas fueron empaquetadas con APS 20% y con sílica mesoporosa MCM-41 sin funcionalizar para retener de manera selectiva V(V) y V(IV), respectivamente. La adsorción diferenciada de ambas formas de vanadio inorgánico fue posible a través de la modificación de la carga superficial de APS por cambios de pH para el caso de V(V), y mediante esquemas de discriminación cinética para la adsorción preferencial de V(IV) sobre sílica mesoporosa sin interferencias de V(V).

Índice del capítulo

Resumen.....	118
Índice del capítulo.....	118
5.1 Introducción.....	119
5.2 Optimización de variables operacionales para la determinación de V(IV) y V(V).	120
5.2.1 Optimización del pH de adsorción de V(V) y V(IV).....	120
5.2.2 Efecto del flujo de adsorción en la retención de V(V) y V(IV) y estudios cinéticos.	124
5.2.3 Determinación del factor de preconcentración máximo.....	127
5.2.4 Efecto del tipo y volumen de eluyente.....	128
5.2.5 Optimización del flujo de elución.....	130
5.3 Determinación de V(V) y V(IV).....	130
5.3.1 Estudio de interferentes aniónicos y catiónicos en la determinación.....	130
5.3.2 Performance analítica del método propuesto.	131
5.3.3 Cuantificación de vanadio en muestras reales.....	132
5.4 Conclusiones del capítulo 5.....	133
5.5 Bibliografía.....	135

5.1 Introducción

El vanadio se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre y presenta una gran importancia industrial dada su aplicación en la elaboración de aleaciones, pigmentos, pinturas, vidrios, etc. En particular se encuentra presente en combustibles fósiles que al ser quemados, liberan el metal al medio ambiente¹.

La toxicidad del vanadio depende del estado de oxidación en el que se encuentre. Se presenta en las aguas naturales en concentraciones cercanas a $0.1 - 0.5 \mu\text{moles L}^{-1}$ ², siendo las especies inorgánicas más importantes el V(V) y el V(IV). El V(V) existe como VO_2^+ en medios ácidos y como VO_4^{3-} en medios básicos, sin embargo, a las concentraciones mencionadas y a los pHs propios de las aguas naturales puede hallarse como $\text{H}_2\text{VO}_4^{-3}$. El V(IV) existe en medios reductores y ácidos como VO^{2+} , pudiendo ser oxidado en presencia de oxígeno atmosférico lo cual dificulta su determinación⁴.

Dadas las bajas concentraciones en aguas, se hace necesario el empleo de sistemas preconcentradores antes de su determinación ya sea que esta se realice por espectrofotometría UV-Vis⁵, ICP-OES⁶, ET AAS⁷, etc. Los materiales más utilizados para la preconcentración en fase sólida (SPE) de manera *on line* u *off line*, son los sólidos de matriz polimérica con ligandos inmovilizados que ofrecen además, la ventaja de discriminar entre ambas formas químicas mediante el uso de eluyentes adecuados. Por ejemplo, se ha informado en la literatura el uso de resinas de poliestireno-divinilbenzeno con ácido 4,5-dicarboxilimidazol con las que se secuestran ambas formas, las que son luego eluidas secuencialmente⁸. También se muestran como alternativa los nanotubos de carbono con los que se puede retener y determinar V(IV) si se acondiciona el medio con el ácido 1,2-ciclohexandiamintetraacético⁹, etc. Sin embargo no se han encontrado referencias a aplicaciones de materiales mesoporosos orgánicos-inorgánicos para determinación de vanadio total o especies de vanadio a nivel de ultratrazas. Ocurre que los analitos son tan fuertemente retenidos por el material que la liberación completa es ineficiente, lo que obliga a tratamientos muy elaborados y tediosos para alcanzar un buen resultado.

En el presente trabajo se muestra una nueva metodología que permite la adsorción de V(V) y V(IV) sobre materiales distintos y su posterior elución simultánea utilizando como preconcentradores en fase sólida: sílica mesoporosa MCM41, y sílica híbrida funcionalizada con 3-aminopropilos (APS) obtenida en el laboratorio por metodología Sol-Gel y síntesis *One Pot* (Ver capítulo 2).

La adsorción selectiva de V(V) y V(IV) fue llevada a cabo utilizando una única inyección de muestra en un sistema en flujo con dos microcolumnas paralelas rellenas con los sólidos citados más arriba, y diseñado de manera tal que la optimización del pH de adsorción se realice en línea. Una vez retenidos los analitos, estos se liberan con el mismo eluyente para luego ser valorados por ETAAS con horno de grafito. (Ver capítulo 2).

5.2 Optimización de variables operacionales para la determinación de V(IV) y V(V).

5.2.1 Optimización del pH de adsorción de V(V) y V(IV)

Para estudiar el efecto del pH en la adsorción de vanadio sobre los sólidos APS 20% que son los que evidenciaron mejor desempeño para la adsorción, se variaron los pHs de soluciones de V(IV) y V(V) entre 0-9.

Los resultados obtenidos *en batch* pueden observarse en la Figura 5.1 que muestra la capacidad de adsorción en función del pH para ambas especies.

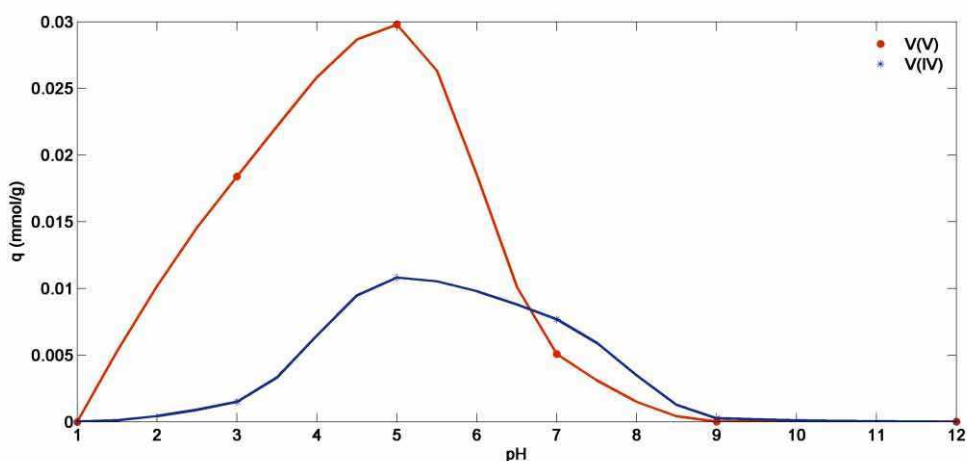


Fig.5.1: Variación de q vs pH para V (IV) y V (V) sobre APS20% .

El máximo q para V(V) y V(IV) se encuentra a pH=5, pero el valor es tres veces menor para el último. Si se seleccionara pH = 5, es claro que no se obtendría una retención diferenciada de las dos especies elementales, se interferirían mutuamente. Por ello y aún perdiendo sensibilidad, se eligió pH=3 para la valoración de V(V) utilizando una MC empacada con APS20% tal como se discutirá en el presente capítulo. A este pH las

capacidades de sorción para ambas formas son $q_{V(V)}^{pH=3} = 0.018 \text{ mmol g}^{-1}$ y $q_{V(IV)}^{pH=3} = 0.002 \text{ mmol g}^{-1}$, respectivamente.

La Tabla 5.1 muestra los valores de q a los pHs más relevantes comparados con el blanco de sílica.

Tabla 5.1: Comparación de las capacidades (q) de sorción de APS20% y sílica MCM-41 para V(V) y V(IV) a los pH relevantes.

Sólido – pH	q (mmol g ⁻¹) V (V)	q (mmol g ⁻¹) V (IV)
APS20% - pH 3	0.018	0.002
APS20% - pH 5	0.030	0.011
MCM-41 – pH 3	0.001	0.002
MCM-41 – pH 5	0.023	0.022

Estos valores de q obtenidos en condiciones de subsaturación y por ende diferentes a los de capacidad máxima de sorción (q_{max}), permiten evaluar si es posible utilizar ambos sólidos para preconcentrar diferenciadamente ambas especies de vanadio utilizando el pH como variable. Así, a pH 5 y concentraciones ensayadas menores a $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, el V(V) se encuentra predominantemente como H_2VO_4^- (ver pKs en Tabla 3.2) mientras que la superficie del sólido tiene carga neta positiva a través de la protonación de los aminopropilos. Esto produce atracción electrostática adsorbente/analito y un aumento en q . Al disminuir el pH, la capacidad de retención disminuye debido a que el V(V) se protona para dar VO_2^{+10} (ver pKs en Tabla 3.2) a la vez que la superficie de APS (silanoles y aminopropilos) poseen carga neta positiva. A pH mayores a 5, la capacidad también disminuye por la repulsión electrostática entre las especies de V(V) ahora presentes con cargas negativas (H_2VO_4^- y HVO_4^{2-}) y la superficie del sólido también negativa por la deprotonación de los aminopropilos (ahora neutros) y la carga negativa neta que confieren los silanoles no funcionalizados.

El V(IV) se encuentra predominantemente como VO^{2+} y $(\text{VO})_2(\text{OH})_2^+$ a pHs entre 0-5. En este rango de pHs, la carga superficial del sólido APS se modifica de positiva (pH<2) a negativa a valores de pH mayores a 5. Por lo tanto cuanto mayor es la carga neta negativa de la superficie del adsorbente, mayor es la interacción electrostática con el sólido y la

sorción de V(IV). Sin embargo, no se recomienda trabajar a pH alcalinos, ya que el V(IV) desproporciona o precipita como oxohidróxidos de tipo $\text{VO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($K_{ps} \approx 10^{-22}$) muy insolubles. En condiciones aún más básicas y de poco interés analítico en nuestro caso, el óxido puede redisolverse formando especies aniónicas tales como $\text{VO}(\text{OH})_3^{-11}$.

Por otro lado y viendo que no sería posible retener eficientemente V(IV) sin interferencia de V(V) sobre APS, se estudió el efecto del pH en la adsorción de V(V) y V(IV) sobre sílica mesoporosa MCM-41 (Fig. 5.2).

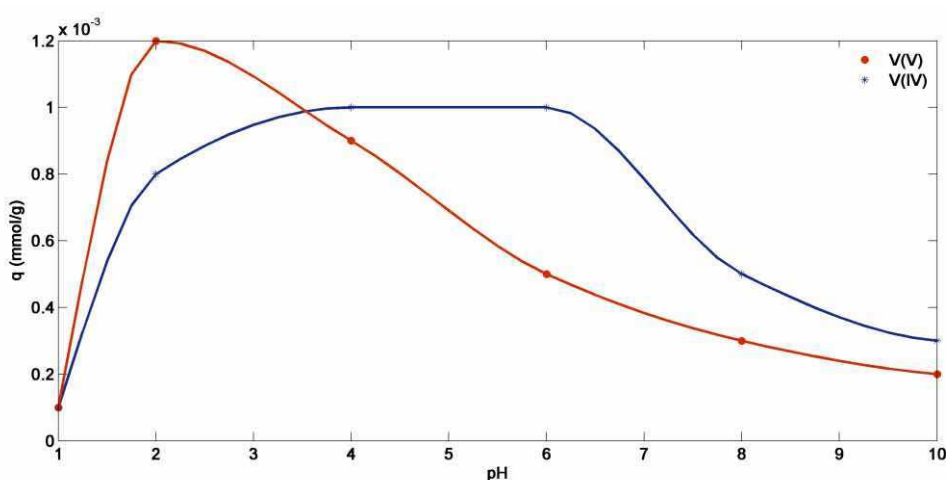


Fig.5.2: Variación de la capacidad de sorción en función del pH de V(V) y V(IV) sobre sílica mesoporosa MCM-41.

En la Fig.5.2 se puede observar la variación de la capacidad de sorción de V(IV) y V(V) sobre sílica MCM-41. El sólido adquiere carga neta igual a cero a $\text{pH}=2$ (punto isoeléctrico), siendo la carga superficial positiva a pH menores a 2 y negativa a pHs mayores. A $\text{pH}=2$, el V(V) en la forma VO_2^+ presenta su máxima adsorción ya que la carga superficial del sólido es cero. A pHs menores que 2, el V(V) en la misma forma VO_2^+ no se retiene ya que posee carga positiva igual que la sílica. A pH cercano a 4, comienza a predominar la especie H_2VO_4^- con carga negativa al igual que la sílica por lo que se observa una disminución de la retención.

Por otra parte, las especies de V(IV) presentan un máximo de adsorción para pHs entre 4 y 6. En este ámbito, la superficie de sílica se encuentra cargada negativamente mientras que el V(IV) presente como VO^{2+} se retiene por atracción electrostática adsorbente/adsorbato. A pHs menores a 2 el analito y la sílica presentan la misma carga positiva y la retención disminuye. A pHs mayores se observa también una disminución en la sorción debido a la

formación de formas neutras e hidroxiladas de V(IV) que no son estables en solución y tienden a precipitar².

Conforme los resultados, la sílica MCM41 no parece ser apta para retener V(IV) en presencia de V(V) utilizando como única variable el pH y experiencias “*en batch*”. Por lo que se ensayaron experiencias en línea a fin de obtener especificidad hacia un solo analito mediante discriminación por cinética de adsorción.

Optimización del pH de adsorción en condiciones de flujo

Se verificó que los resultados de optimización de pH en los sistemas “*en batch*” descritos en el capítulo 3 pudieran extrapolarse a los sistemas en flujo. Las experiencias de adsorción de ambas especies sobre APS mostraron los mismos resultados que “*en batch*” por lo que no las reiteraremos en este capítulo.

La Figura 5.3 muestra los perfiles de adsorción sobre MCM-41 de ambos analitos en función del pH, ahora en condiciones en flujo. Se observa que en el ámbito de pHs 0 a 2 (PZC), la sílica mesoporosa manifiesta su máxima capacidad de retención para V(V) que se encuentra en la forma H_2VO_4^- . A medida que la carga superficial se hace más negativa (pHs mayores a 2), el porcentaje de adsorción disminuye hasta llegar a valores constantes y cercanos al 20%. Con respecto a V(IV), a pHs muy ácidos (0-2) la capacidad de sorción es pequeña dada la presencia de las especies cargadas positivamente VO^{2+} y $(\text{VO})_2(\text{OH})_2^{2+}$, predominantes hasta pH=5. Sin embargo, cuando el pH se aproxima a 3 y la sílica adquiere carga superficial negativa (silanoles deprotonados), V(IV) es adsorbido en un 80% por atracción electrostática. A pHs mayores a 5, la adsorción disminuye por precipitación de oxo-hidroxidos neutros de V(IV).

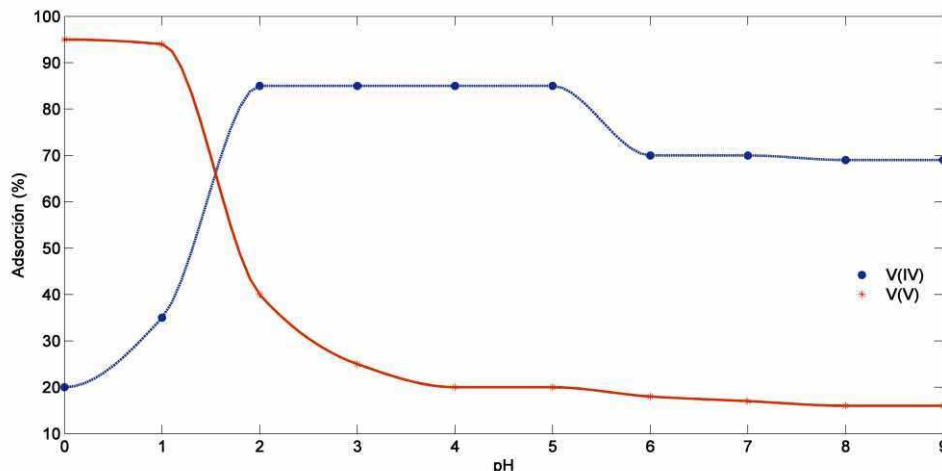


Fig.5.3: Efecto del pH en la capacidad de sorción de V (IV, V) sobre C2 . [V(IV)] = [V(V)] = 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Flujo de adsorción= 1 mL min^{-1} .

Los resultados obtenidos en los estudios en flujo, muestran la influencia de la cinética de adsorción en la determinación de ambos analitos sin interferencia mutua, por lo que se realizaron los estudios cinéticos que se discutirán seguidamente.

5.2.2 Efecto del flujo de adsorción en la retención de V(V) y V(IV) y estudios cinéticos.

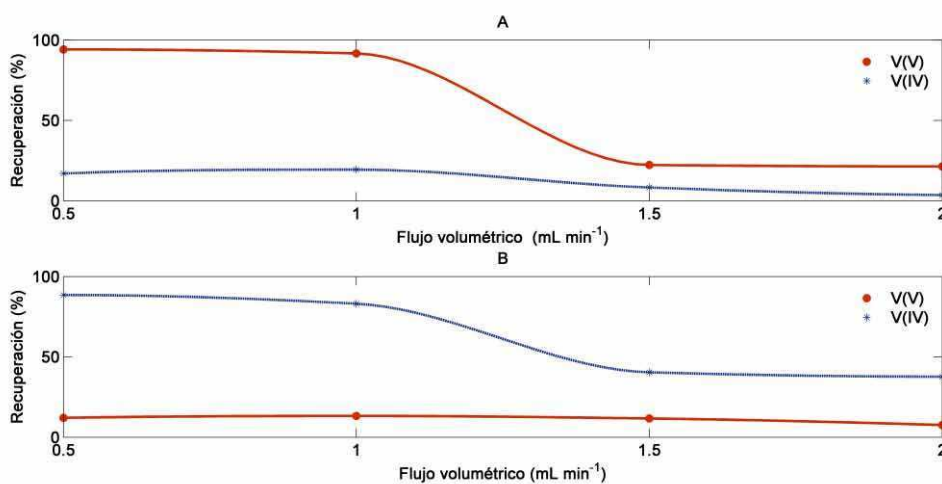


Fig.5.4: Efecto del flujo volumétrico de adsorción en la retención de V(IV) y V(V) sobre APS20/ (C1) a pH= 3 (gráfico A) y sobre MCM41 (C2) a pH=5 (gráfico B) . [V(IV)] = [V(V)] = 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. Flujo de elución= 0.5 mL min^{-1} , volumen de eluyente= 1 mL, FPC= 10.

Para estudiar el efecto del flujo volumétrico en la adsorción de V(V) y V(IV) sobre C1 y C2 a valores de pH 3 y 5 respectivamente (ver capítulo 3), se variaron los flujos entre 0.5 y 2 mL min^{-1} . No se ensayaron flujos menores a 0.5 mL min^{-1} debido a las limitaciones de la

bomba peristáltica. Los flujos mayores a 2 mL min^{-1} producían aumento de la presión interna del sistema.

Se observó que hasta un flujo de 1 mL min^{-1} , los porcentajes de recuperación de V(V) y V(IV) permanecían constantes e iguales a 95% en C1 y 85% en C2 (Fig. 5.4-A y 5.4-B) siendo la adsorción de V(IV) sobre C1 y de V(IV) sobre C2, despreciables. En este punto es importante destacar que la especificidad para la retención de V(V) sobre C1 se logró por discriminación de pH (cambios en la carga superficial del sólido) ya que se encontraron grandes diferencias en la capacidad de sorción de ambas formas a pH=3. Por el contrario, la preferencia de V(IV) por C2 sin interferencia de V(V) no fue posible por cambios de pH tal como se discutiera en la sección anterior. El factor discriminante en este caso fue la diferencia de comportamiento de ambos analitos frente a cambios en el tiempo de contacto adsorbente/adsorbato, encontrándose que a valores aproximados de 0.4 segundos, el V(IV) se adsorbía sin interferencias. En la Fig.5.4-B puede observarse que la variación del flujo de adsorción sobre C2 a pH=5 permite obtener especificidad por V(IV) a valores menores o iguales a 1 mL min^{-1} .

Se seleccionó entonces un flujo de carga de 1 mL min^{-1} dado que permitía establecer un compromiso entre la mejor frecuencia de análisis y los menores tiempos de preconcentración. El factor de preconcentración (FPC) fue mantenido en 10, por lo que se mantuvo la masa total de analito adsorbido mediante cambios en los tiempos de preconcentración.

Teniendo en cuenta la importancia de la cinética de adsorción en la obtención de especificidad para V(IV) en C2, se realizaron estudios sobre APS20% a pH=3 y sobre sílica MCM-41 a pH=5 para ambos analitos (Fig.5.5 y 5.6), modelando los resultados experimentales mediante el modelo cinético de Pseudo Orden 2 (PO2), el que mostró la mejor correlación con los datos experimentales.

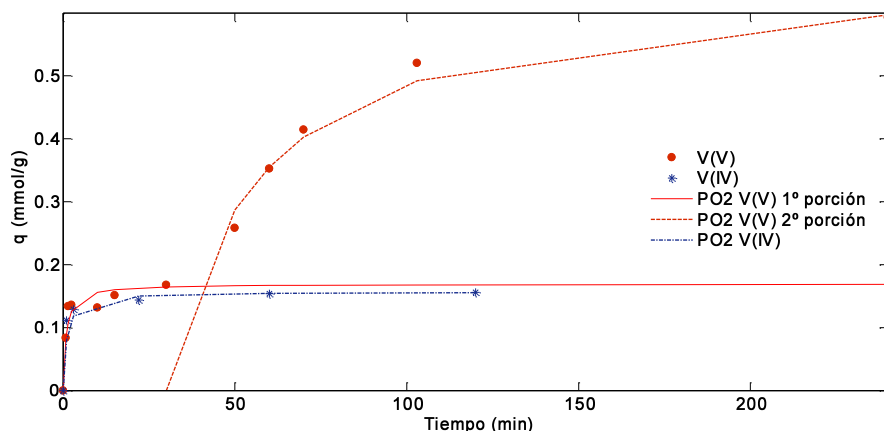


Fig.5.5: Curva de q vs. t para V(V) y V(IV) sobre APS20/ a pH=3. Comparación de datos experimentales y modelados por PO2. PO2 1ª porción: modelado desde 0-50 min, PO2 2ª porción: modelado desde 50 min en adelante. (Los datos experimentales y calculados para V(IV) están multiplicados x100 para mantener la misma escala).

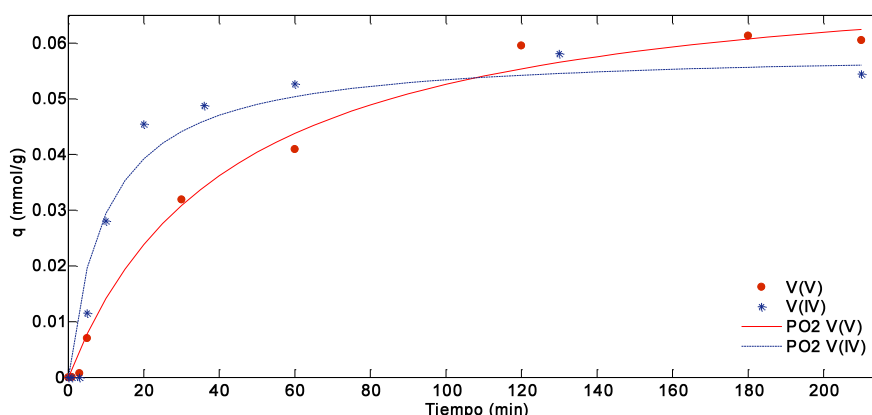


Fig.5.6: Curva de q vs. t para V(V) y V(IV) sobre MCM-41 a pH=5. Comparación de datos experimentales y modelados por PO2.

Las Figuras 5.5 y 5.6 muestran que las curvas cinéticas de adsorción de V(V) y V(IV) a pH=3 y sobre APS20% son significativamente diferentes de las correspondientes a la adsorción sobre MCM-41 a pH=5. La Fig. 5.5 muestra dos pasos bien diferenciados en la adsorción de V(V), un primer *plateau* hasta los 50 minutos de adsorción, y otro hasta los 300 minutos donde se pudieron calcular valores coincidentes con q_{max} . Este hecho puede deberse a la existencia de las dos especies predominantes de V(V): VO_2^+ y $H_2VO_4^-$ ($\log k=2.6$), las que interaccionan de manera diferente con el sólido a pH=3 en función del tiempo de contacto. Así, la primera porción de la curva podría corresponderse con la interacción electrostática de VO_2^+ con los silanoles negativos y la segunda, atribuirse a la interacción de $H_2VO_4^-$ con los aminopropilos negativos. Esta sería la razón por la que se necesitan dos

aproximaciones distintas para explicar la respuesta en conjunto: PO2 1º porción de 0-50 minutos y PO2 2º porción a partir de 50 minutos de interacción.

A pH=5 (Fig.5.6), el H_2VO_4^- es la especie predominante de V(V) por lo que la curva q vs t muestra un único salto correspondiente a la adsorción de esta especie por parte de los silanoles de la MCM-41. En el caso de V(IV) no se observaron diferencias significativas en las formas de ambas curvas. Esto puede ser explicado teniendo en cuenta que como se dijo anteriormente, V(IV) se encuentra presente como VO^{2+} y/o $(\text{VO})_2(\text{OH})_2^{2+}$ y por lo tanto no existen diferentes comportamientos de adsorción sobre la superficie cargada negativamente. La curva es única y se ajusta con un único modelo. Nótese que a los tiempos de contacto seleccionados y sobre MCM-41, ahora la adsorción de V(V) es despreciable dada la diferencia entre las velocidades iniciales de sorción ($b_{V(IV)}=3*b_{V(V)}$).

5.2.3 Determinación del factor de preconcentración máximo.

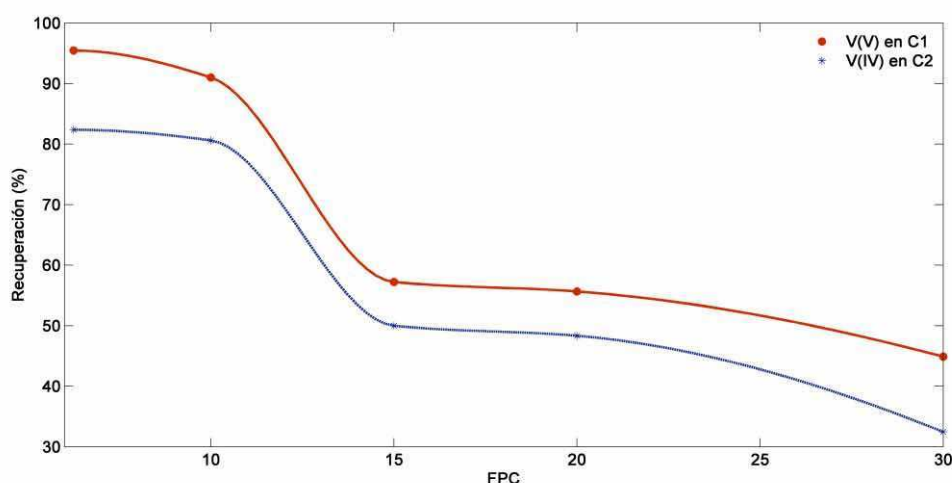


Fig.5.7: Variación de la recuperación de señal de V(V) en C1 y V(IV) en C2 con el factor de preconcentración (FPC). [V]= $50 \mu\text{g L}^{-1}$, flujo de adsorción: 1 mL min^{-1} , flujo de elución: 0.5 mL min^{-1} . E2: 0.1 mol L^{-1} de clorhidrato de hidroxilamina y 0.5 mol L^{-1} de HCl.

La variación del FPC fue realizada manteniendo constante el flujo de adsorción y cambiando el tiempo de preconcentración a fin de mantener constante la masa total de analito adsorbido en cada medida.

Como puede observarse en al Fig. 5.7, los porcentajes de recuperación de V(V) y V(IV) permanecieron prácticamente constantes y cercanos a 95% y 85% respectivamente, hasta un FPC=10. A valores mayores se evidenció una disminución del porcentaje de recuperación de señal por lo que FPC=10 fue seleccionado como óptimo.

5.2.4 Efecto del tipo y volumen de eluyente.

Para la cuantificación de V(V) y V(IV), es necesario utilizar un eluyente tal que permita la liberación completa de los analitos de C1 y C2. Los eluyentes ensayados se seleccionaron de modo que resultaran amigables con la operación en el horno de grafito (volumen de elución y preservación de la vida útil del horno). Se estudiaron diferentes soluciones de ácidos minerales y soluciones con propiedades reductoras en medio ácido a fin de optimizar la elución y mantener la integridad de los rellenos de las MCs (Tabla 5.2).

Tabla 5.2: Eluyentes para V(V) y V(IV) en C1 y C2 respectivamente. [V(V)] y [V(IV)] 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, flujo de elución: 0.5 mL min^{-1} , volumen de eluyente: 1 mL, flujo de adsorción: 1 mL min^{-1} , FPC: 10.

Eluyente	Solución	% V (V) recuperado	% V (IV) recuperado
E1	HCl 1 mol L ⁻¹	69	100
E2	Cloruro de hidroxilamonio 0.1 mol L ⁻¹ + HCL 1 mol L ⁻¹	92	99
E3	HNO ₃ 1 mol L ⁻¹	43	98
E4	Ácido Ascórbico 1% p/v	29	56
E5	1.5-Difenilcarbazida 0.2% p/v en acetona 1:4 y 0.5 mol L ⁻¹ HNO ₃ 12	99	100

Como puede observarse en la Tabla 5.2, E2 y E5 presentaron la mejor performance para V(V). Sin embargo, para evitar un deterioro del sólido APS por oxidación de los grupos aminopropilo en medio nítrico y la alta señal de background generada por la descomposición de DPC, se eligió E2. En la Tabla 5.2 se observa que los ácidos fuertes ensayados no logran recuperar eficientemente el V(V) y que se necesitan eluyentes con propiedades reductoras para eluir a la especie aniónica H₂VO₄⁻ como forma catiónica VO²⁺, la que sufre repulsión electrostática por parte del sólido APS ahora cargado positivamente.

El V(IV) logró ser liberado totalmente en medio fuertemente ácido mediante el cambio de la carga superficial del sólido MCM-41. Luego se eligió también E2 ya que el “*manifold*” FIA se simplifica mediante el uso de un único eluyente con dos propiedades: rédox para la reducción de V(V) a V (IV) y su posterior elución de C1 como catión en medio ácido, y ácido/base para la elución de V(IV) de C2 por variación del pH y de la carga superficial de la sílica mesoporosa.

Se encontró que una solución de $E_2 = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ en clorhidrato de hidroxilamina (o cloruro de hidroxilamonio) y 0.5 mol L^{-1} en HCl liberaba cuantitativamente ambos analitos.

Con el objetivo de llevar a un mínimo el volumen de elución para aumentar el FPC y disminuir la cantidad de reactivos y de residuos generados, se procedió a optimizar el volumen de eluyente necesario para la total recuperación de los analitos. Para ello se cambiaron los volúmenes de los “*loops*” utilizados en el sistema en flujo (ver Fig. 2.3-a/c) a la vez que se mantenían constantes los flujos volumétricos de sorción y elución. La Figura 5.8 muestra los resultados obtenidos.

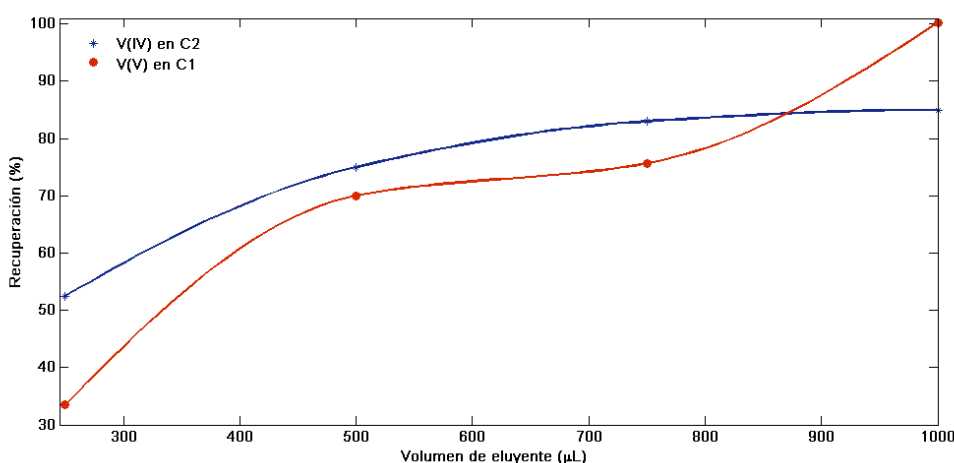


Fig.5.8: Optimización del volumen de elución. $[V(V)] = [V(IV)] = 50 \mu\text{g L}^{-1}$, flujo volumétrico de elución: 0.5 mL min^{-1} , flujo volumétrico de adsorción: 1 mL min^{-1} , FPC: 10. E_2 : 0.1 mol L^{-1} de clorhidrato de hidroxilamina en 0.5 mol L^{-1} de HCl

Se puede observar que a partir de 1 mL de eluyente se logra una recuperación cercana al 100% para V(V) y a 85% para V(IV). Dado que el horno de grafito admite un volumen de inyección de $100 \mu\text{L}$ como máximo, se colectaron las fracciones de elución de cada analito por separado y se tomaron alícuotas de $80 \mu\text{L}$ para proceder a la posterior cuantificación por ETAAS.

5.2.5 Optimización del flujo de elución

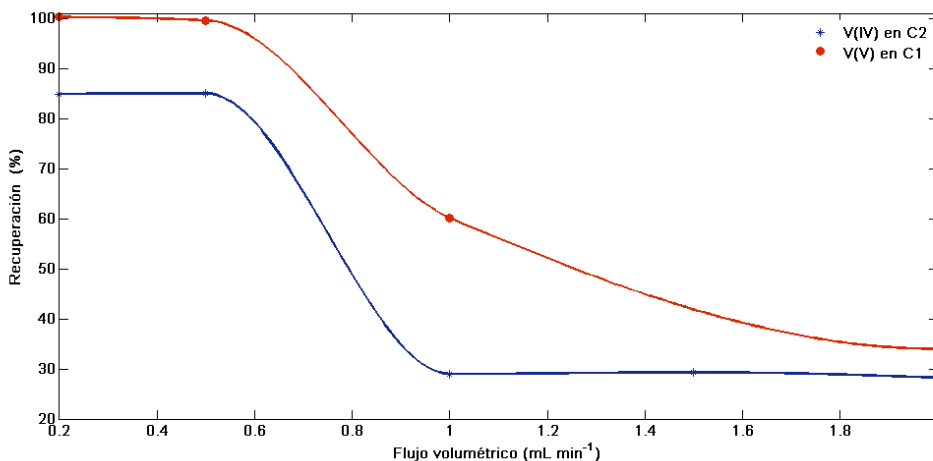


Fig.5.9: Efecto del flujo de elución en la recuperación de Vanadio.V(V) en C1 y V(IV) en C2, ambos en concentraciones de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, flujo de adsorción: 1 mL min^{-1} , FPC: 10. E2: 0.1 mol L^{-1} de clorhidrato de hidroxilamina en 0.5 mol L^{-1} de HCl.

La Figura 5.9 muestra que con caudales de desorción inferiores a 0.5 mL min^{-1} se logra la liberación cuantitativa de ambos analitos. Nuevamente, el tiempo de contacto analito adsorbido/eluyente determina la posibilidad de liberación.

En la Tabla 3.5 del capítulo 3 mostrábamos los valores de constante de Langmuir para los distintos analitos sobre los distintos sólidos híbridos. En el caso de ambas formas de vanadio, se obtuvieron valores de constante menores que para las especies de cromo. O sea, la interacción adsorbente/adsorbato para vanadio es mucho más fuerte que para cromo. Esta es la razón por la cual se debió trabajar con caudales de desorción más bajos para el sistema vanadio que para el sistema cromo o lo que es lo mismo, se utilizaron tiempos de contacto analito adsorbido/eluyente más largos en el primer caso. Esta circunstancia condiciona la posibilidad de automatización completa de los sistemas SPE-FI al acoplarlos a ETAAS, lo que resultó sólo posible para Cr(VI)/ Cr(III) (ver capítulo 4).

5.3 Determinación de V(V) y V(IV).

5.3.1 Estudio de interferentes aniónicos y catiónicos en la determinación.

Se estudió la influencia en la valoración de V(V) y V(IV) de interferencias de ocurrencia habitual en las aguas naturales. La Tabla 5.3 muestra la concentración máxima tolerable (CMT) de cada concomitante, esto es, aquella que no produce variación en la recuperación

de V(IV) y V(V). Vale recordar que los sólidos mesoporosos híbridos de sílica no son específicos para la retención de los analitos de interés sino que las condiciones de trabajo deben “modularse” para que la influencia de las interferencias sea mínima.

Tabla 5.3: Concentraciones máximas tolerables de iones interferentes para la determinación de V(V) y V(IV) en soluciones binarias. [V(V, IV)] = 50 µg L⁻¹.

Interferentes	CMT para V(V) en C1 (µg L ⁻¹)	CMT para V(IV) en C2 (µg L ⁻¹)
Cr (VI)	>100	>100
Fe (III)	>1000	>100
Al (III)	>100	>100
Zn (II)	>100	>100
Cu (II)	>200	>20
Mg (II)	>50000	>50000
Ca (II)	>50000	>50000
Na (I)	>100000	>100000
Cl ⁻	>50000	>20000
SO ₄ ²⁻	>100000	>500000
NO ₃ ⁻	>100000	>200000
PO ₄ ³⁻	>50000	> 200000

La Tabla 5.3 muestra que los valores de CMT en C2 a pH= 5 (determinación de V(IV)), son mayores para aniones que para cationes, lo que es compatible con la carga superficial negativa del relleno. Por otro lado, los valores de CMT en C1 a pH= 3 (determinación de V(V)) son mayores o iguales para cationes cuando se los compara con C2, lo que es consistente con la carga positiva de APS a ese pH. La presencia de Cr(VI) produce un descenso importante de la señal de V(V) probablemente debido a la presencia de HCrO₄⁻ (especie predominante a dicho pH) que compite con HVO₄⁻ en el proceso de adsorción. Se observa, en general, una muy buena tolerancia a concentraciones altas de interferencias lo que augura estar en presencia de un método robusto para su aplicación en aguas naturales.

5.3.2 Performance analítica del método propuesto.

La Tabla 5.4 muestra las cifras de mérito para la determinación de ambas especies y su comparación con los datos de bibliografía.

En condiciones optimizadas (caudal de adsorción= 1 mL min⁻¹, caudal de elución= 0.5 mL min⁻¹, pH_{C1}= 3, pH_{C2}=5, volumen de eluyente= 1 mL, t_{pc}= 10 minutos, FPC = 10), se

obtuvo una eficiencia de recuperación del 95% para V(V) y 85% para V(IV). Los límites de detección (LODs) fueron calculados como $3 * S_b$.

Si bien los límites de detección informados por Aureli et al¹³ y Gil et al⁹ son mejores que los hallados en este trabajo, las restantes cifras de mérito son analizadas ligeramente y, en algunos casos, no son mostradas. Por otra parte, el método propuesto cuenta con ciertas ventajas tales como: menores costos de equipamiento, mayor simplicidad en el tratamiento de muestras y ausencia de separación cromatográfica (no se recurre a migración diferencial de los iones) lo que redundará en una mayor frecuencia de análisis.

Tabla 5.4: Comparación de las cifras de mérito del método propuesto con las obtenidas de bibliografía.

Nota: NR: No reportado, *: Calculadas por ETAAS sin preconcentración en nuestros laboratorios.

Parámetros de calidad	Método propuesto FI-SPE-ET AAS		ET AAS*	HPLC-ICP MS ¹³		FI-SPE-ETAAS ⁹	
	V(V)	V(IV)	V total	V(IV)	V(V)	V(IV)	V(V)
Especificación	sí		no	sí		sí	
Ecuación de Regresión	0.015[V(V)]+0.006	0.013[V(IV)]+0.004	0.0024[V]+0.00070	NR	NR	NR	
LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.5	0.6	3.5	0.16	0.025	0.008 ng L^{-1}	
Sensibilidad ($\mu\text{g}^{-1} \text{L}$)	0.0037	0.0034	0.0006	NR		NR	
ADL ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2- 100	2- 100	10-600	0.16- 16	0.025-50	NR	
FPC _{max}	10	10	-	NR	NR	900	
RSD % (n=10, [V(V)] y [V(IV)] 50 $\mu\text{g L}^{-1}$)	1.8	2.3	3	5.5	1.4	2	
Masa característica (pg)	23	25	145	-	-	63000	
Frecuencia analítica (h ⁻¹)	6	6	30	2	2	20	
Tiempo de vida útil de la columna (ciclos)	<250	<250	-	-	-	50	

5.3.3 Cuantificación de vanadio en muestras reales

Para estudiar el efecto de la matriz de muestras reales sobre la recuperación de las señales de V(IV) y V(V), se realizaron agregados de cantidades conocidas de ambos analitos (50 $\mu\text{g L}^{-1}$) sobre muestras de agua de ósmosis, mineral y corriente. El tratamiento de preconcentración, elución y detección fue el mismo que se realizara sobre patrones acuosos en el capítulo 2. Los resultados se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5: Ensayo de recuperación de V(V) y V (IV) (50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada uno) adicionada a muestras reales (n=3, 95% nivel de confianza).

Muestra	V agregado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		V hallado ($\mu\text{g L}^{-1}$)		% Recuperación	
	V(V)	V(V)	V(VI)	V(IV)	V(V)	V(IV)
MilliQ	0	0	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.6	0.0	0
	50	50	48.5 ± 1.8	40.1 ± 3.1	97	80
Osmosis	0	0	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.1	0	0
	50	50	47.5 ± 2.1	39.1 ± 4.2	95	78
Mineral	0	0	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.1	0	0
	50	50	48.5 ± 2.7	36.2 ± 3.4	94	72
Agua corriente	0	0	0.0 ± 0.9	0.0 ± 0.1	0	0
	50	50	47.6 ± 2.7	38.4 ± 4.3	95	77

Para el caso de V(V) se obtienen buenos porcentajes de recuperación (nivel de confianza 95%) por simple interpolación en curvas de calibración, por lo que puede ser considerado un muy buen método alternativo para la cuantificación de vanadio. Para V(IV), se recomienda el uso del método de adición estándar. La determinación de vanadio total fue trazada mediante una muestra certificada de metales traza en agua (NIST, SRM 1643e) por medio del método de agregado patrón. La concentración de vanadio total hallada como suma de las concentraciones individuales fue de $(38.7 \pm 0.5) \mu\text{g L}^{-1}$, valor que no difirió significativamente de la concentración certificada de vanadio total igual a $(37.63 \pm 0.44) \mu\text{g L}^{-1}$.

5.4 Conclusiones del capítulo 5

En el presente capítulo se desarrolló una nueva metodología no cromatográfica sencilla para la especiación de V(V) y V(IV), utilizando sólidos mesoporosos de sílica funcionalizados y sin funcionalizar sintetizados en el laboratorio. El método utiliza una única carga de muestra y un único eluyente para realizar ambas determinaciones, facilitando la labor del operador. El sistema de dos columnas paralelas FI-SPE-ETAAS mostró una excelente performance al momento de determinar ambas especies de vanadio en muestras acuosas, aún en condiciones de fuerza iónica elevada tales como las mostradas en la Tabla 5.3.

Se utilizaron los estudios fisicoquímicos del capítulo 3 para entender el funcionamiento del sistema y optimizar las condiciones experimentales de trabajo. El sistema FI-SPE-ETAAS mostró excelentes cifras de mérito para la valoración de ambas especies de vanadio a nivel de ultravestigios en muestras reales mediante el método de agregado patrón.

Se demostró la gran aplicabilidad de los sólidos mesoporosos híbridos y sin funcionalizar basados en sílica en conjunción con los esquemas de discriminación cinética para lograr selectividad hacia un analito dado, así como también la posibilidad de elegir los eluyentes adecuados que permitan liberar el analito retenido simplemente cambiando el ambiente rédox del sistema.

Los resultados presentados en este capítulo han permitido avanzar en la aplicación de nuevos materiales para la cuantificación de especies elementales de vanadio utilizando estudios cinéticos de adsorción y desorción con el objetivo de lograr especificidad analítica por cambios en tiempos de contacto adsorbente/adsorbato. De esta manera, la aplicación es atributo exclusivo de los sistemas en flujo que no requieren alcanzar el equilibrio termodinámico como cualquier sistema analítico “*en batch*”.

5.5 Bibliografía

1. Chen, Z., Hiraide, M. & Kawaguchi, H. Preconcentration of Trace Heavy Metals in Water by Coprecipitation with Magnesium Oxinate for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Mikrochimica Acta* **124**, 27-34(1996).
2. Tracey, A.S., Willsky, G.R. & Takeuchi, E.S. *Vanadium: Chemistry, biochemistry, pharmacology and practical applications*. (CRC press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA., 2007).
3. Cruywagen, J.J., Heyns, J.B. & Westra, A.N. Protonation equilibria of mononuclear vanadate: Thermodynamic evidence for the expansion of the coordination number in VO₂⁺. *Inorganic Chemistry* **35**, 1556-1559(1996).
4. Pyrzyńska, K. & Wierzbicki, T. Determination of vanadium species in environmental samples. *Talanta* **64**, 823-829(2004).
5. Pyrzyńska, K. Recent developments in spectrophotometric methods for determination of vanadium. *Microchimica Acta* **149**, 159-164(2005).
6. Abbasse, G., Ouddane, B. & Fischer, J. Determination of trace levels of dissolved vanadium in seawater by use of synthetic complexing agents and inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **374**, 873-878(2002).
7. Wierzbicki, T. & Pyrzyńska, K. Determination of vanadium content in wine by GF AAS. *Chemia Analityczna* **47**, 449-455(2002).
8. Banerjee, D. et al. Use of imidazole 4,5-dicarboxylic acid resin in vanadium speciation. *Mikrochimica Acta* **141**, 107-113(2003).
9. Gil, R. et al. Application of multi-walled carbon nanotubes as substrate for the on-line preconcentration, speciation and determination of vanadium by ETAAS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **22**, 1290-1295(2007).
10. Crans, D. et al. The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds. *Chemical Reviews* **104**, 849-902(2004).
11. Feigl, F. Notes on masking of molybdenum-, tungsten-, and vanadium-reactions by fluoride. *Analytica Chimica Acta* **2**, 397-401(1948).
12. Andrade, F., Tudino, M. & Troccoli, O. Flow dissolution of 1,5-diphenylcarbazide for the determination of chromium(vi). *Analyst* **121**, 613-616(1996).
13. Aureli, F. et al. Speciation of vanadium(IV) and (V) in mineral water by anion exchange liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry after EDTA complexation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 1009-1016(2008).

**Estudio comparativo de la
performance de diferentes
sólidos híbridos mesoporosos en
la valoración de metales del
grupo IB**

Resumen

En este capítulo se mostrarán los resultados comparativos obtenidos para el desempeño de adsorción de tres sólidos híbridos mesoporosos de sílica (APS, MPS y NN) para los metales del grupo IB: Cu, Ag y Au. Se seleccionarán aquellas duplas analito/adsorbente que hayan mostrado las mejores capacidades y cinéticas de sorción y se desarrollarán metodologías analítica que permitan la separación y preconcentración de cada uno de los iones metálicos en ausencia de interferentes, utilizando ETAAS como detector.

Índice del capítulo

Resumen.....	136
Índice del capítulo.....	136
6.1 Introducción.....	137
6.2 Estudios de adsorción de iones metálicos IB sobre los sólidos: optimización de pH, capacidad y cinética de adsorción.....	137
6.2.1 Optimización del pH.....	138
6.2.2 Estudios cinéticos de adsorción.....	143
6.3 Diseño y optimización de los sistemas FI-SPE-ETAAS para cada uno de los sistemas.....	145
6.3.1 Sistema Au+MPS20%.....	145
6.3.1.1 Optimización de variables operacionales para la determinación de Au (III)..	145
6.3.2 Sistema Cu +APS20%.....	150
6.3.2.1 Optimización de variables operacionales para la determinación de Cu (II)....	150
6.3.2.2 Performance analítica del método propuesto.....	153
6.3.2.3 Estudio de interferentes en la valoración de cobre.....	154
6.3.3 Sistema Ag +NN20%.....	155
6.3.3.1 Optimización de variables operacionales para la determinación de Ag (I).	155
6.3.3.2 Performance analítica del método propuesto.....	157
6.3.3.3 Estudio de interferentes en la valoración de plata.....	158
6.4 Conclusiones del capítulo.....	159
6.5 Bibliografía.....	160

6.1 Introducción

Los metales preciosos tales como el oro, plata y cobre (Grupo IB) generalmente son encontrados juntos en la naturaleza. Tienen gran importancia económica dadas sus aplicaciones en catálisis, electrónica, medicina, etc. Sin embargo son muy difíciles de obtener con un alto grado de pureza mediante métodos económicos y ecológicamente viables.

En los últimos años, los sólidos mesoporosos híbridos basados en sílica han sido objeto de numerosos estudios físicos y químicos, a la vez que se han utilizado en remediación^{1, 2, 3, 4, 5}, catálisis^{6, 7} y como rellenos de microcolumnas en sistemas SPE^{8, 9, 10, 11, 12}.

El criterio de selección de los sólidos para usos en SPE en química analítica generalmente se basa en la posibilidad de realizar una retención completa y selectiva del analito (orgánico o inorgánico). En la literatura, se pueden hallar numerosos trabajos con estudios poco profundos sobre el tipo de interacción analito/adsorbente, haciendo énfasis únicamente en la optimización operacional^{13, 14}. Sin embargo es muy importante evaluar las variables que pudieran afectar a las aplicaciones analíticas. De esta manera, los estudios de mecanismos de interacción analito/sólido y los de cinética de adsorción/desorción ayudan a la optimización de las cifras de mérito de una dada metodología. En el caso particular de los sólidos híbridos mesoporosos, la selección del grupo funcionalizante es una pieza clave del desempeño analítico.

El objetivo de esta parte del trabajo consiste en buscar los sólidos que presenten la mejor performance de adsorción para los metales del grupo IB teniendo en cuenta la interacciones de los mismos con los grupos funcionalizantes de los sólidos APS, MPS y NN, las velocidades de sorción y desorción, las capacidades máximas de sorción, etc. En función de ello, se seleccionarán las mejores duplas desde el punto de vista analítico.

6.2 Estudios de adsorción de iones metálicos IB sobre los sólidos: optimización de pH, capacidad y cinética de adsorción.

Con el objetivo de elegir el sólido con propiedades de adsorción óptimas para cada analito particular en ausencia de interferencia de los restantes, se estudiaron la influencia del pH sobre la capacidad de adsorción, la capacidad máxima de adsorción y la cinética de adsorción al pH optimizado.

6.2.1 Optimización del pH

Se realizaron experiencias “en batch” de acuerdo a lo descrito en el capítulo 2.

Luego, se calcularon los valores de q_{max} utilizando el modelo de sorción de Langmuir y las velocidades iniciales de sorción (h) por PO2. Estos modelos mostraron la mejor correlación con las curvas de q vs C_e y q vs t , respectivamente (Ver Capítulo 3).

En las Tablas 6.1 a-c se muestran los parámetros calculados para la interacción de los tres analitos sobre los tres sólidos en estudio.

Tabla 6.1-a: Parámetros relevantes de sorción para Au (III) calculados por los modelos de Langmuir y PO2.

sólido	pH de adsorción máxima	q_{max} (mmol g ⁻¹)	h (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)
APS20%	2-6	0.65	0.52
MPS20%	1-2	2.48	1.93
NN20%	2	0.39	1.08*10 ⁻²

Tabla 6.1-b: Parámetros relevantes de sorción para Ag (I) calculados por los modelos de Langmuir y PO2.

sólido	pH de adsorción máxima	q_{max} (mmol g ⁻¹)	h (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)
APS20%	8-10	2.05	2.50
MPS20%	3-4	0.13	0.38
NN20%	3-4	1.79	0.52

Tabla 6.1-c: Parámetros relevantes de sorción para Cu (II) calculados por los modelos de Langmuir y PO2.

sólido	pH de adsorción máxima	q_{max} (mmol g ⁻¹)	h (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)
APS20%	8-10	6.71	1.01
MPS20%	5-8	3.98	0.46
NN20%	8-9	4.28	0.003

La Tabla 6.1-a muestra que el sólido MPS20% es la mejor opción para la adsorción de Au(III) conforme se revela por los valores de q_{max} y b .

En la Tabla 6.1-b se puede observar que, de acuerdo a los valores de q_{max} y b , los sólidos APS20% y NN20% serían efectivos para la retención de Ag(I).

En la Tabla 6.1-c se observa que la capacidad de adsorción de Cu (II) es alta para cualquiera de los sólidos ensayados. Se optó por APS20% que presenta el mayor valor de q_{max} .

A continuación, se muestran las curvas de capacidad de sorción vs. pH para cada una de las duplas seleccionadas.

Sistema Cu+APS

La Fig. 6.1 muestra el aumento de la capacidad de adsorción de Cu (II) sobre APS a medida que el pH de la solución aumenta. En este caso, para alcalinizar el medio se utilizó NH_3 (C) en lugar de NaOH con el objetivo de: a) evitar la precipitación del hidróxido de cobre a través de la formación de complejos amoniacales y b) elucidar el mecanismo de sorción de Cu(II) a pH básico sobre los sólidos híbridos APS y NN, asistidos por el uso de distintos reactivos para alcalinizar el medio.

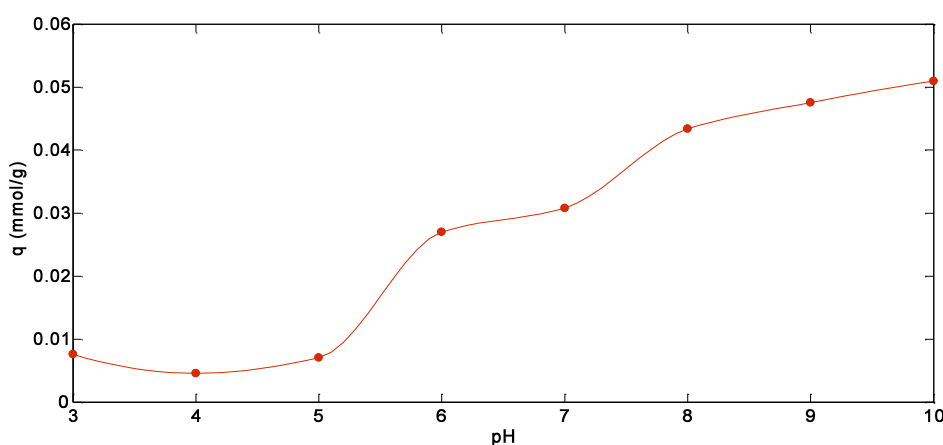


Fig. 6.1: Variación de la capacidad de sorción (q) vs pH para Cu (II) en APS20/ .

El análisis de la Fig.6.1 muestra que la adsorción de Cu(II) sobre APS 20% es muy baja entre 0 y 5, presenta una meseta a pHs 6-7 y un aumento brusco para pHs superiores. A concentraciones menores que 10^{-5} mol L^{-1} y hasta pH 5, las especies predominantes son clorocomplejos de cobre cargados positivamente ($[CuCl]^+$), los que son repelidos electrostáticamente por el sólido que posee carga positiva atribuible a los aminopropilos

protonados. A partir de pHs neutros aparecen especies hidroxiladas de carga negativa ($[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$) las que interactúan con los aminopropilos protonados produciendo un aumento en la capacidad de sorción. A pH más básicos, la presencia de amoníaco da lugar a la formación de complejos amoniacales de carga positiva. El mecanismo de adsorción en este caso podría atribuirse a un fenómeno conjunto: a) el complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ es atraído electrostáticamente por los silanoles negativos de la superficie de sílica y b) el grupo aminopropilo ingresa a la esfera de coordinación del cobre, produciéndose la complejación del analito con los grupos amino del funcionalizante. Experimentalmente se observa una coloración azulada sobre la superficie del sólido.

La aparición de esta coloración azulada fue informada por primera vez en el trabajo de Bois y colaboradores¹⁵, quienes atribuyeron al fenómeno a una “inmovilización” del cobre en la superficie pero no avanzaron en el tema con evidencia experimental. Por ello y con el objetivo de corroborar el ingreso de los grupos funcionales aminopropilos de APS a la esfera de coordinación del cobre, se repitió la experiencia utilizando NaOH en lugar de amoníaco para alcalinizar el medio. También en este caso y en ausencia del complejo azulado $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ se observó la misma coloración azul demostrando que el fenómeno conjunto atracción electrostática/complejación es responsable por la retención de cobre sobre APS.

Para los estudios cinéticos de adsorción Cu+APS y para la valoración selectiva de Cu(II) por FI-SPE (ver más adelante) se utilizó un buffer $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 0.01 mol L⁻¹ de pH=9.5 que difiere del valor utilizado por Lam y colaboradores (pH=5)¹⁶ quienes trabajaron sobre APS obtenida por *post-grafting*. Si bien los autores no aportan datos sobre las causas de la selección, cabe aclarar que nuestros objetivos son diferentes. En nuestro caso hemos perseguido optimizar la retención selectiva de Cu(II) en presencia de iones del grupo IB en lugar de buscar la adsorción máxima ignorando interferencias como en el caso de bibliografía

Sistema Ag+NN

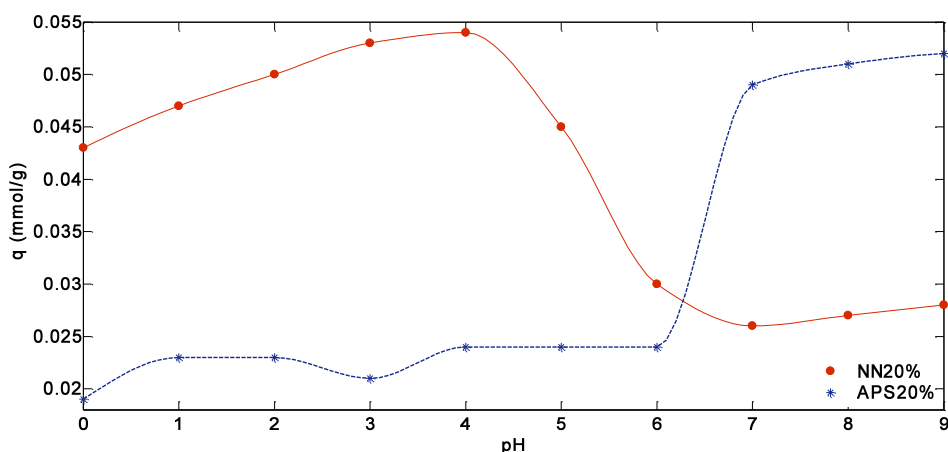


Fig.6.2: Variación de q vs. pH para Ag (I) en NN20% y APS20%.

La literatura presenta varios trabajos relacionados con el uso de sólidos NN para la adsorción de iones metálicos^{17, 18, 16, 19, 15, 20}. Sin embargo, en ninguno de ellos se estudia en detalle el efecto del pH de la solución sobre la capacidad de adsorción ya sea que los sólidos mesoporosos hubieren sido funcionalizados por vía *one-pot* o *post-grafting*. Tampoco se encontraron aplicaciones analíticas para el caso en particular.

En la Fig.6.2 se observa la variación de la capacidad de sorción de Ag (I) sobre NN20% y APS20%. En particular, la curva de q vs pH para Ag+APS20% posee prácticamente el mismo perfil que el sistema Cu+APS20%. En este caso, si lo que se requiere es selectividad para la retención de Ag(I) utilizando como variable el pH, APS no resultaría la mejor opción ya que cobre es un concomitante usual de la plata. De esta manera y para las experiencias de cuantificación, se utilizará el sólido NN20% a pH optimizado.

Se puede observar en la figura que a pHs menores que 3-4 y sobre NN20%, la capacidad de sorción es relativamente baja pero no despreciable, lo que puede atribuirse a la atracción electrostática o por fisorción entre las especies cloruradas de Ag(I) ($AgCl_{sc}$ ó $AgCl_2^-$) con los silanoles (cargados positivamente hasta pH 2) y los grupos aminos (uno primario y otro secundario) que continúan protonados. Entre pHs 3-4, la capacidad de adsorción se hace máxima ya que a bajas concentraciones de Ag, la especie hidrolizada $[Ag(OH)_2]^-$ ²¹ predomina e interactúa con los grupos amino cargados positivamente. A pHs más básicos y a medida que la carga de los aminos pasa a neutra, los valores de q disminuyen hasta alcanzar un valor mínimo. Probablemente pueda relacionarse con la imposibilidad de

interacción entre los complejos solubles del tipo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ y los grupos amino primario y secundario del NN20% por impedimento estérico.

Con fines analíticos, se decidió utilizar un pH de 3-4 a fin de maximizar la sorción de Ag(I) y minimizar la posible interferencia de otros cationes concomitantes como el Cu (II).

Sistema Au+MPS

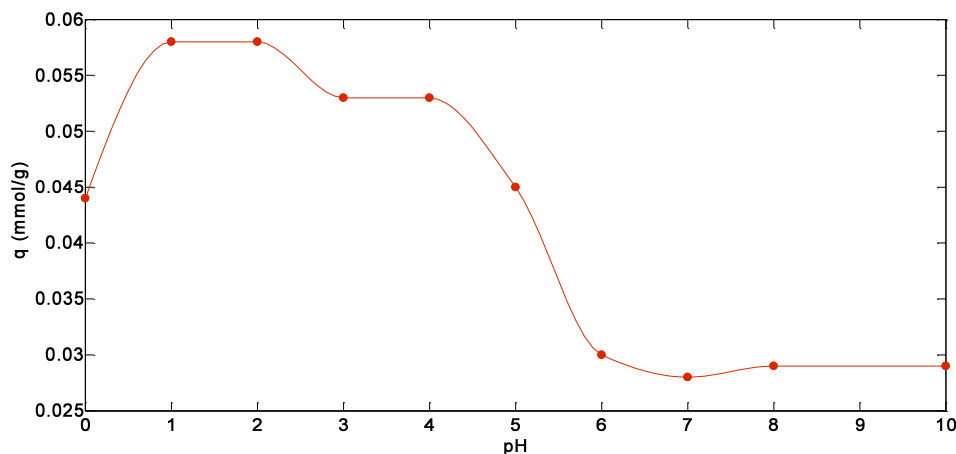


Fig.6.3: Variación de q vs. pH para Au (III) sobre MPS20/ .

En la Fig. 6.3 puede observarse la variación de la capacidad de sorción de Au(III) sobre MPS20% variando el pH de la solución.

El sistema puede ser separado en varias zonas en las que las cargas netas superficiales del sólido y la de la especie de oro gobiernan la interacción sorbato-sorbente. Entre pHs 1 y 4 y en las condiciones experimentales mencionadas en el capítulo 2, la especie química predominante de oro es el complejo plano cuadrado $[\text{AuCl}_4]^-$ ^{22, 23}.

A pHs menores a 1, la capacidad de sorción es relativamente baja debido a que el Au(III) como HAuCl_4 no interactúa con los silanoles protonados y los mercaptopropilos neutros.

Entre pHs 1 y 2 hallamos el máximo q , dado que se favorece la interacción del complejo $[\text{AuCl}_4]^-$ con los tioles del funcionalizante, a lo que se suma la atracción electrostática con los silanoles protonados.

A partir de pH=2 (PZC), los silanoles comienzan a desprotonarse, dándole mayor carácter negativo al sólido. Es por ello que se observa una caída de q , pudiendo existir repulsión electrostática entre el $[\text{AuCl}_4]^-$ y la carga negativa que los silanoles confieren al sólido.

A pHs neutros a básicos, la capacidad de sorción muestra una caída abrupta debido a la inestabilización del Au(III) en solución para dar Au⁰ coloidal que permanece en solución. A tiempos largos de sorción y a estos valores de pH, se observa una coloración violácea en la superficie de MPS atribuible al oro coloidal que comienza a depositarse sobre el sólido. Esta reducción del Au(III) podría resultar promovida por el funcionalizante orgánico en medio alcalino, hecho que también fue corroborado por Ghosh y colaboradores en 2003 quienes detectaron la presencia de las nanopartículas de oro por espectrofotometría a 540 nm²⁴.

Luego para las experiencias de cinética de sorción y las aplicaciones analíticas que se desarrollarán en el presente capítulo, se seleccionó pH= 2.

Con referencia a la afinidad de cada metal del grupo IB por los sólidos funcionalizados, esta podría explicarse en términos de la teoría HSAB (ácidos y bases duros y blandos). Siendo que el orden de dureza de los iones es Cu(II)>Ag(I)>Au(III) y que los grupos amino son más duros que los tioles (APS>NN>MPS), la interacción más eficiente se dará entre semejantes. De allí los resultados hallados, concordantes con el mejor desempeño para las duplas Cu+APS, Ag+NN y Au+MPS.

6.2.2 Estudios cinéticos de adsorción

En los capítulos 4 y 5 se mostró que el pH de trabajo no es la única variable capaz de conferir selectividad a un sólido, sino que también se debe analizar la cinética de adsorción ya que los sistemas FI permiten controlar los tiempos de contacto analito/sólido, generalmente cortos, con gran reproducibilidad. De esta manera, las respuestas pasan al dominio cinético al poder modularse mediante la variable tiempo.

Los estudios cinéticos de sorción, tal y como se explicaran en el capítulo 2 y 3, fueron modelados por pseudo orden dos (PO2) ya que se obtuvo la mejor correlación con los datos experimentales.

Estudiando la cinética de adsorción de los tres analitos sobre los tres sólidos se obtuvo que:

- h_{Au} : MPS20% > APS20% > NN20%.
- h_{Ag} : APS20% > NN20% > MPS20%
- h_{Cu} : APS20% > MPS20% > NN20%.

El ordenamiento de los valores de h muestra una tendencia semejante al de los valores de q_{max} excepto para Cu (II).

En este caso particular se observa que, si bien q_{max} para NN20% es mayor que para MPS20%, el orden de h se invierte. Si a esta circunstancia se suma que todas las velocidades de adsorción de todos los analitos sobre APS20% son mayores que sobre NN20%, es claro que existe un factor diferente a la afinidad de sorción sobre estos sólidos que afecta a la cinética: el impedimento estérico. Un ejemplo claro es el del ion Cu(II) presente como complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a pH 9.5 en buffer $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 0.01 mol L^{-1} , que es más voluminoso que el complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ al mismo pH. Luego el hecho de que $h_{Cu}^{NN20\%}$ sea mucho menor que $h_{Ag}^{NN20\%}$ siendo que q_{max}^{Ag} sobre NN20% es menor que q_{max}^{Cu} en el mismo sólido, puede ser explicado teniendo en cuenta la diferencia de accesibilidad de los dos complejos amoniacales con respecto a los grupos amino de los sólidos NN20%.

6.3 Diseño y optimización de los sistemas FI-SPE-ETAAS para cada uno de los sistemas.

Una vez estudiadas las variables operacionales que influyen a la performance en química analítica, presentaremos los sistemas FI-SPE-ETAAS desarrollados para cada una de las duplas analito/sólido elegidas.

6.3.1 Sistema Au+MPS20/

6.3.1.1 Optimización de variables operacionales para la determinación de Au (III).

6.3.1.1.1 Efecto del tipo y volumen de eluyente

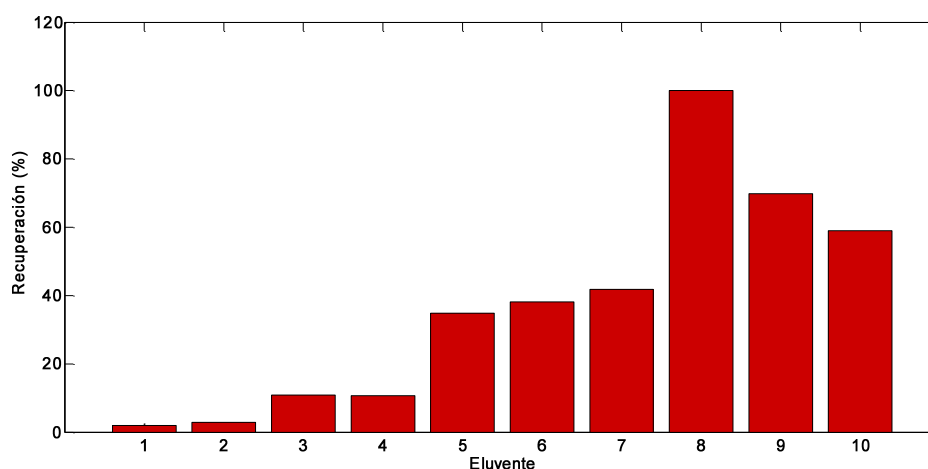


Fig.6.4: Influencia en la señal de Au (III) según el tipo de eluyente utilizado. [Au]: $50 \mu\text{g L}^{-1}$, FPC= 10 (Flujo adsorción y desorción= 1 mL min^{-1} . 1) HNO_3 1 mol L^{-1} , 2) HCl 1 mol L^{-1} , 3) ácido cítrico 0.2/ p/v, 4) EDTA 0.1 mol L^{-1} pH=10, 5) Tiourea 1/ p/v, 6) Tiourea 1/ p/v pH=2, 7) Tiourea 2/ p/v pH=2, 8) Tiourea 3/ p/v pH=2, 9) Tiourea 4/ p/v pH=2, 10) Tiourea 5/ p/v pH=2.

Para la elección de los posibles eluyentes se recurrió a aquellas soluciones que pudieran actuar como modificadores del pH del medio, por efecto REDOX (reducción del Au (III) a Au (I)) o por efecto de complejación competitiva con los grupos funcionales del sólido MPS. La mejor performance de elución fue obtenida con la solución 8: Tiourea 3% p/v pH=2 que mostró porcentajes de recuperación de la señal de Au (III) de 100%.

La eficiencia de elución por parte de la tiourea se debe a la formación del complejo $[\text{Au}(\text{SHC}(\text{NH}_2)_2)_2]^{3+}$, de muy alta estabilidad en medio ácido.

La tiourea fue utilizado previamente para la elución de Au (III) preconcentrado en espumas de poliuretano²⁵, sílica gel modificada con benzoiltiourea²⁶, amidinotiourea²⁷, y tiourea²⁸. En

estos últimos casos, la tiourea en altas concentraciones mostró alta eficiencia para competir por los iones Au(III) frente a los ligandos azufrados de los sorbentes. Otros trabajos publicados mostraron la eficiencia de elución de oro adsorbido sobre sólidos mesoporosos de sílica funcionalizados con mercaptopropilos^{29, 17} pero sintetizados por el método de *post-grafting* con altas concentraciones de HCl o HNO₃ (entre 5-12 mol L⁻¹). La diferencia sustancial con dichos trabajos es que, en nuestro caso, se ha buscado utilizar los sólidos en sistemas FI-SPE que requieren alargar la vida útil del sólido y evitar su desnaturalización. De este modo se pueden obtener señales reproducibles, múltiples ciclos de adsorción/desorción y robustez de la metodología analítica desarrollada. Es por ello que se decidió utilizar una solución de tiourea acidificada con HCl 0.05 mol L⁻¹ como único eluyente. La concentración de HCl fue controlada ya que, en acidez extrema, la tiourea se descompone para dar azufre coloidal.

Para aumentar el FPC, se estudió el volumen mínimo de eluyente capaz de recuperar cuantitativamente la señal analítica (Fig.6.5).

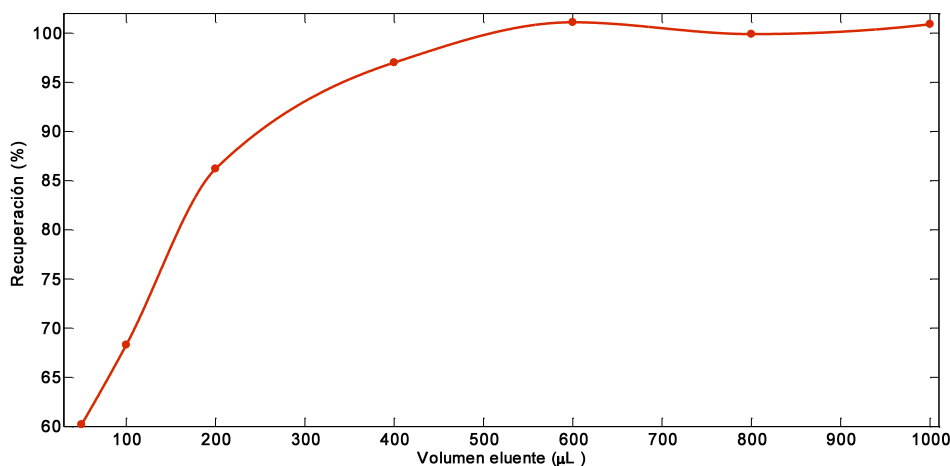


Fig.6.5: Variación de la recuperación de señal analítica con el volumen de eluyente. [Au]: 50 µg L⁻¹, FPC= 10, Flujo adsorción y desorción= 1 mL min⁻¹.

La Figura 6.5 muestra que a partir de 500 µL, la recuperación no difiere significativamente de 100%. Ese valor obligó a realizar un submuestreo del eluido de 80 µL para inyectar en el horno de grafito. En este punto cabe destacar que los volúmenes de elución citados en la bibliografía (ver párrafo anterior) son entre 1 a 2 órdenes mayor que los informados aquí.

6.3.1.1.2 Optimización de los flujos volumétricos de adsorción y desorción.

En la Figura 6.6 se observan las variaciones de los porcentajes de recuperación de señal analítica con los flujos de adsorción y desorción (manteniendo respectivamente el flujo de desorción o de adsorción en 1 mL min^{-1} y el volumen de eluyente constantes).

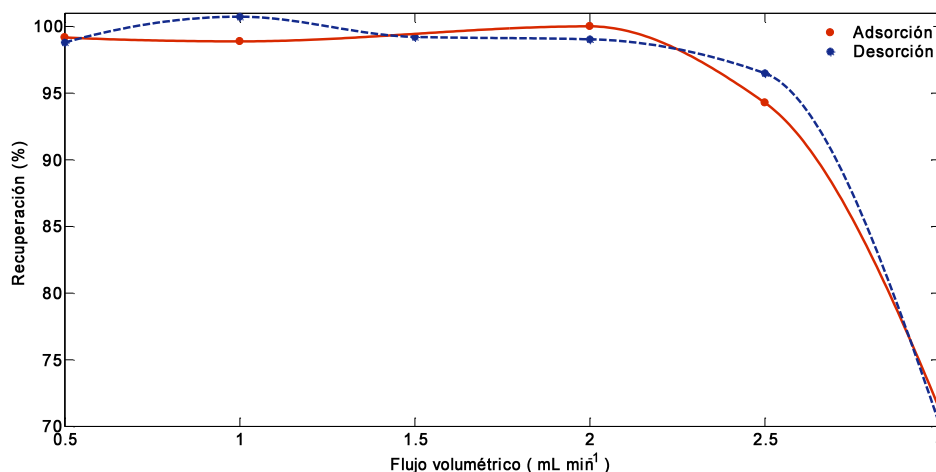


Fig.6.6: Variación del porcentaje de recuperación de señal analítica con los flujos de adsorción y elución. $[\text{Au}]$: $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $\text{FPC} = 10$, volumen de eluyente= $500\mu\text{L}$.

Como puede observarse en la Figura 6.6 tanto el flujo de adsorción como el de desorción mostraron valores óptimos iguales a 2 mL min^{-1} y se utilizarán en adelante. Estos valores de caudal (que implican tiempos de contacto más cortos) muestran la estrecha relación que existe con la alta velocidad inicial de adsorción mostrada en la sección 6.2.2 ($1.93 \text{ mmol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), la que junto al alto valor de capacidad máxima de sorción (2.48 mmol g^{-1}) revelan las bondades de los sólidos MPS para retener oro por afinidad.

6.3.1.1.3 Optimización del Factor de Preconcentración máximo(FPC).

La Figura 6.7 muestra la variación en la recuperación del analito en función del factor de preconcentración (FPC). Puede verse que hasta $\text{FPC}=40$ (tiempo de contacto: 20 minutos) se obtiene recuperación cuantitativa de la señal de Au. Luego la señal decae abruptamente a $\text{FPC}=50$ debido a la saturación de los sitios de retención del sólido por parte del analito.

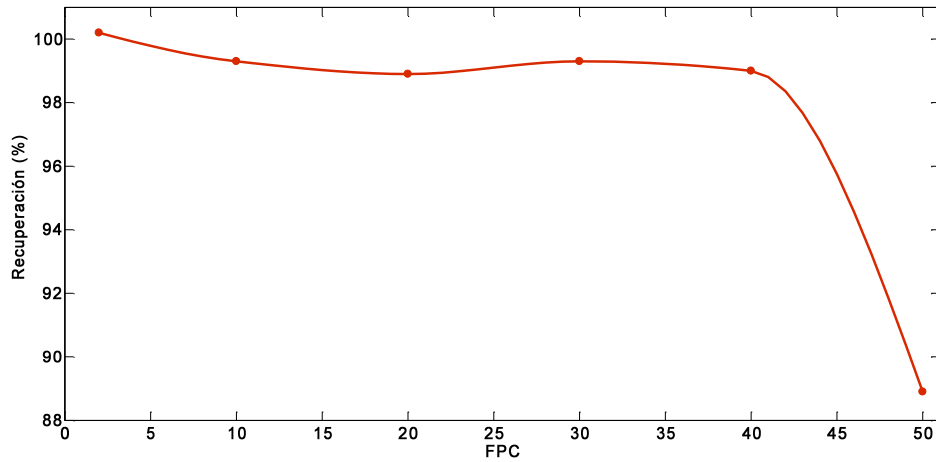


Fig.6.7: Variación de la recuperación de señal analítica con el FPC. [Au]: $50 \mu\text{g L}^{-1}$, volumen de eluyente= $500\mu\text{L}$. Flujo de adsorción y desorción= 2 mL min^{-1} .

Como situación de compromiso entre frecuencia de análisis y límite de detección, se decidió utilizar un FPC=10 (Tiempo de contacto: 5 minutos) para el estudio de la performance analítica y cuantificación de Au en muestras reales.

6.3.1.2 Performance analítica del método propuesto.

Utilizando las condiciones optimizadas en la sección anterior, se calcularon las cifras de mérito, las cuales fueron comparadas con valores bibliográficos (Tabla 6.2).

Tabla 6.2: Comparación de las cifras de mérito del sistema FI-SPE-ETAAS propuesto con los de literatura.

Parámetro	método propuesto	ETAAS sin preconcentración	FI-SPE-FAAS con Tiourea inmovilizada en sílica gel ²⁸	FI-SPE-ETAAS con Dowex M4195 ³⁰	Cromatografía líquida-FAAS con espuma de poliuretano ²⁵
LOD ($\mu\text{g}^{-1} \text{L}$)	0.14	0.88	0.14	1.61	0.01
Sensibilidad ($\mu\text{g}^{-1} \text{L}$)	0.017	0.0014	509	NR	0.0011
ADL ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.45-10	3-80	40-800	NR	0.03-15
FPC _{max}	10	-	15-20	31	6.5
RSD % (n=10, 50 $\mu\text{g L}^{-1}$)	3.4	1.3	3.0	<5	2.9
Vida útil de la MC (ciclos)	>200	-	1000	100	NR
Frecuencia analítica (h^{-1})	10	30	24	15	0.33

Analizando los parámetros de calidad del método propuesto se puede ver que los límites de detección son muy buenos y comparables con los informados por otros autores, excepción hecha de HPLC-FAAS que los mejora en un orden. Sin embargo, se puede observar en el método que proponemos, una frecuencia de análisis que supera en treinta veces la cromatografía líquida conservando muy buena sensibilidad y amplio ámbito dinámico de linealidad. Cabe destacar también, que por primera vez se utilizan sólidos mesoporosos de sílica funcionalizados con 3-mercaptopropilos con objetivos puramente analíticos.

6.3.1.3 Estudio de interferencias en la valoración de oro.

Se estudio la concentración máxima tolerable (CMT) de posibles interferencias en la valoración de oro en aguas naturales. Los resultados se encuentran resumidos en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3: Estudio de las interferencias catiónicas y aniónicas en la recuperación de señal de Au (III). [Au(III)]: 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, FPC= 10, pH= 2.

Interferente	Concentración máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Recuperación
Ag (I)	10	98±3
Al (III)	1000	99±2
Zn (II)	1000	99±2
Cu (II)	100	95±1
Fe (III)	500	98±1
Mg (II)	100000	98±1
Ca (II)	10000	97±1
K (I)	10000	97±1
Na (I)	50000	96±1
Fosfatos	50000	96±2
Cloruros	10000	98±2
Sulfatos	10000	99±1

Como se mostró en la sección 6.2, tanto Ag(I) y Cu(II) son posibles interferentes en la cuantificación de Au (III) con MPS20% ya que todos estos iones poseen altas capacidades de sorción sobre este sólido. Sin embargo, es válido aclarar que la adsorción de Cu(II) se ve favorecida únicamente de pHs entre 5 y 8 y que, al pH ácido de trabajo para la retención de Au(III), la capacidad de adsorción de Cu(II) puede considerarse despreciable. En el caso particular de la interferencia de Ag(I) en la determinación de Au(III), ésta puede eliminarse acidificando la solución a pH=1 donde la adsorción de plata en condiciones de flujo es también despreciable (ver más abajo).

Los resultados obtenidos en la Tabla 6.3 muestran que el sistema FI-SPE puede ser aplicado a muestras reales como las utilizadas en los capítulos 4 y 5. Sin embargo, no hemos realizado dichos análisis porque escapan al objetivo de comparación que planteamos en el presente capítulo.

6.3.2 Sistema Cu +APS20/

6.3.2.1 Optimización de variables operacionales para la determinación de Cu (II).

6.3.2.1.1 Efecto del tipo y volumen de eluyente

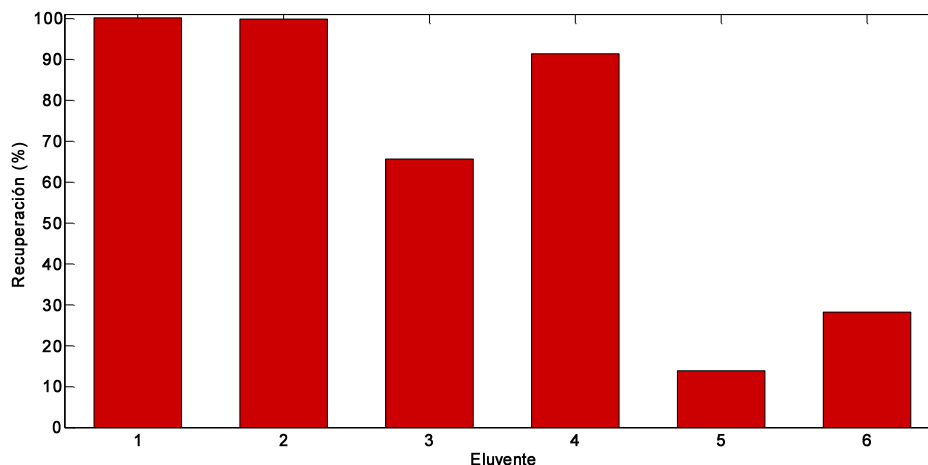


Fig.6.8: Variación del porcentaje de recuperación de la señal analítica de Cu (II) con el tipo de eluyente. [Cu(II)]= 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$, FPC=30, flujo de adsorción y elución= 1 mL min^{-1} , pH= 9.3. E1: HCl 0.1 mol L^{-1} ; E2: HCl 1.0 mol L^{-1} ; E3: HNO_3 0.1 mol L^{-1} ; E4: HNO_3 1.0 mol L^{-1} ; E5: HAcO 0.1 mol L^{-1} , E6: HAcO 1.0 mol L^{-1} .

Los ácidos utilizados como eluyentes de Cu(II) retenido sobre APS, se seleccionaron en función de su compatibilidad con el relleno de la microcolumna y la operación del horno de grafito. Los mejores desempeños de elución fueron observados con las soluciones clorhídricas E1 y E2 (Fig.6.8). Para extender la vida útil de los sólidos APS20%, se decidió utilizar la solución más diluida que permitió obtener 100% de recuperación de señal al igual que la más concentrada.

El volumen mínimo de eluyente utilizado fue de 1000 μL indistintamente de la concentración de HCl utilizada, por lo que se tomó una alícuota de 80 μL de la solución eluida que resulta compatible con la operación del horno de grafito.

6.3.2.1.2 Optimización de los flujos volumétricos de adsorción y desorción.

La Figura 6.9 muestra la variación del porcentaje de recuperación de señal con los flujos volumétricos de adsorción (flujo de desorción= 1 mL min^{-1}) y de desorción (flujo de adsorción= 2 mL min^{-1}), respectivamente.

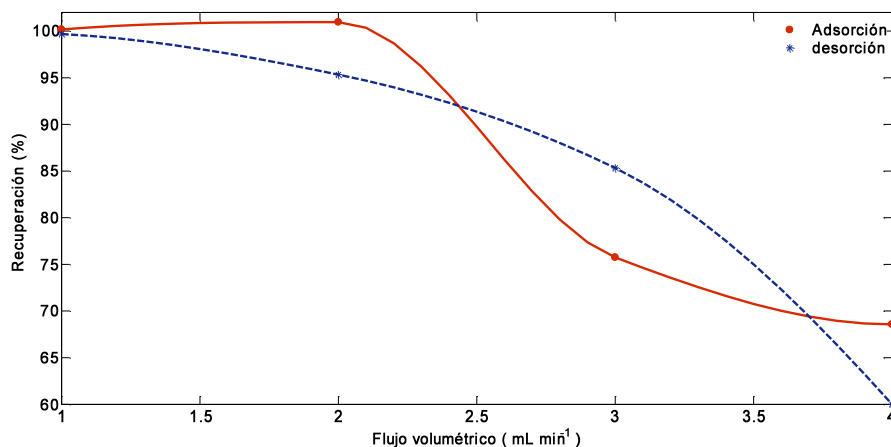


Fig.6.6: Efecto de los flujos volumétricos de adsorción y desorción en la recuperación de la señal de Cu (II). [Cu(II)]= 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$, FPC=30, pH= 9.3. Eluyente: HCl 0.1 mol L^{-1} .

El flujo de adsorción óptimo hallado fue de 2 mL min⁻¹ mientras que el flujo de desorción fue de 1 mL min⁻¹. No se ensayaron flujos de carga menores a fin de no disminuir la frecuencia analítica. A flujos mayores, los porcentajes de recuperación disminuyeron al 60% dada la disminución de los tiempos de contacto sólido/analito y analito adsorbido/eluyente.

6.3.2.1.3 Optimización del Factor de preconcentración máximo.

Se modificó el FPC mediante la variación de los tiempos de contacto analito/sólido en las condiciones optimizadas de la sección anterior. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig. 6.10.

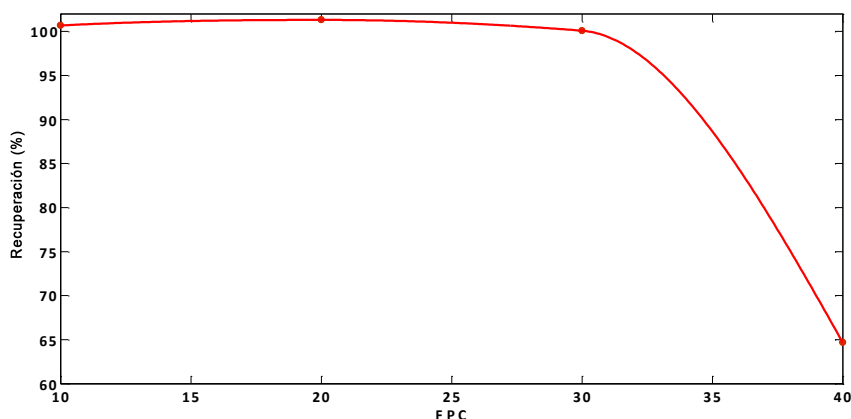


Fig.6.7: Variación del porcentaje de recuperación de señal de Cu (II) con el FPC. [Cu(II)]= 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$, FPC=30, pH= 9.3. Eluyente: HCl 0.1 mol L^{-1} . Flujo de adsorción: 2 mL min⁻¹, flujo de desorción: 1 mL min⁻¹.

El factor de preconcentración máximo hallado fue de 30 (Volumen de muestra: 30 mL, volumen de eluyente: 1 mL, t_{pc} : 15 minutos). La disminución del porcentaje de recuperación de Cu(II) a FPC mayores a 30 se debe principalmente a la saturación de los sitios activos del sólido.

Como situación de compromiso entre frecuencia analítica y límite de detección se decidió encarar la valoración de Cu(II) con un FPC=10.

6.3.2.2 Performance analítica del método propuesto.

Se elaboró una curva de calibración en agua con concentraciones de Cu (II) variable entre 0-15 $\mu\text{g L}^{-1}$. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos y comparados con otras metodologías halladas en la bibliografía en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4: Performance analítica del método propuesto comparado con diferentes trabajos hallados en bibliografía.

Parámetro	método propuesto	ETAAS sin preconcentración	FI-SPE-TS-FF-AAS con XAD4-DHB ³¹	FI-SPE-ETAAS con fibroína de seda ³²	FI-SPE-FAAS con biosorbente (turba) ³³
LOD ($\mu\text{g}^{-1}\text{L}$)	0.02	0.18	0.1	8.0 ng l-1	3
Sensibilidad ($\mu\text{g}^{-1}\text{L}$)	0.06	0.60	0.0910	0.3389	0.0035
ADL ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.06-5	0.6-20	1-5	0.025-1.5	16-100
FPC	10	-	62	27.3	16
RSD % (n=10, 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$)	2.7	1.5	3.1	2.2	3.3
Vida útil de la MC (ciclos)	>100	-	NR	NR	100
Frecuencia analítica (h^{-1})	8	30	40	18	12

Como puede observarse en la Tabla 6.4, el método propuesto para la determinación de cobre no muestra ventajas en las cifras de mérito comparadas con las de literatura. Sin embargo podría ser fácilmente aplicado a la cuantificación de Cu(II) en aguas naturales ya que los niveles de cobre se aproximan a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$.

6.3.2.3 Estudio de interferentes en la valoración de cobre.

A fin de estudiar el efecto de interferencias en la valoración de cobre en aguas naturales, se estudió la recuperación de la señal de Cu (II) frente a concentraciones crecientes de dichas interferencias. Los resultados en CML se resumen en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5: Estudio del efecto de la presencia de interferentes catiónicos y aniónicos en soluciones binarias en la señal de [Cu (II)]= 4.5 $\mu\text{g L}^{-1}$, FPC= 10, pH= 9.5.

Interferente	Concentración máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Recuperación
Fe (III)	10	100±1
Zn (II)	100	101±2
Al (III)	100	97±2
Ca (II)	10000	101±2
Na (I)	10000	99±1
Mg (II)	100000	100±1
Au (III)	10	102±2
Ag (I)	50	100±1
Cl ⁻	10000	100±2
NO ₃ ⁻	100000	97±2
SO ₄ ²⁻	50000	101±2
PO ₄ ³⁻	50000	100±1

Puede observarse que Fe (III), Au (III) y Ag (I) son los cationes que más afectan a la recuperación de Cu(II). El efecto del ion Ag (I) se debe principalmente a la competencia de estos iones por los grupos aminos presentes en la superficie del sólido. Como mencionáramos en la sección 6.2, esta interferencia no puede ser eliminada para Cu(II) ya que los ámbitos de pH óptimos para la retención de ambos analitos sobre APS20% son idénticos. Por otra parte, los complejos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ tienen mejor accesibilidad hacia las aminas primarias del sólido APS20% ya que pueden formar complejos superficiales al igual que el Cu(II). Con respecto a Fe(III) y Au (III), se trata de cationes muy ácidos que podrían interferir en la valoración de Cu(II) debido a la precipitación de oxo-hidróxidos de Fe (III) y Au (III) que actuarían como “scavengers” del analito, evitando su retención eficiente en la MC. Luego, el sólido APS20% a pH básicos no resultó selectivo hacia cationes Cu(II) a pesar de los altos valores de capacidad de sorción observados en la Tabla 6.1-c.

6.3.3 Sistema Ag +NN20/

6.3.3.1 Optimización de variables operacionales para la determinación de Ag (I).

6.3.3.1.1 Efecto del tipo y volumen de eluyente

Para el estudio del tipo y volumen de eluyente se estudiaron diferentes soluciones, las cuales fueron seleccionadas teniendo en cuenta sus características ácido/base, complejantes y redox. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Figura 6.11.

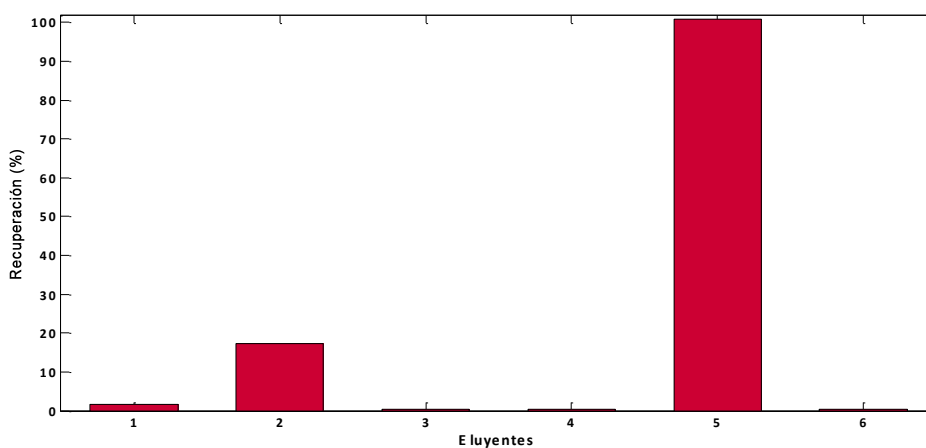


Fig. 6.11: Efecto del tipo de eluyente en la recuperación de señal de [Ag(I)]: $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, FPC=4, pH=2, flujo de adsorción/elución: 1 mL min^{-1} . E1: NH_3 0.1 mol L^{-1} , E2: NH_3 1.0 mol L^{-1} , E3: EDTA $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, E4: KSCN 0.1 mol L^{-1} , E5: HCl 0.1 mol L^{-1} , E6: Clorhidrato de hidroxilamina 0.1 mol L^{-1} en HCl 0.1 mol L^{-1} .

La Figura 6.11 revela que el único eluyente que recupera el 100% de la señal de Ag(I) es HCl 0.1 mol L^{-1} . También resultó el más eficiente en extender la vida útil de la columna. Este eluyente mostró una gran efectividad de elución dado su efecto de acidificación del medio que modifica la carga superficial del sólido NN20% de negativa a positiva a la vez que permite la formación de complejos clorurados que desplazan a los aminados presentes a pHs mayores.

Otros ácidos minerales como nítrico y sulfúrico disminuyen la vida útil de la columna, mientras que el acético y fosfórico no mostraron buenos porcentajes de recuperación.

Sin embargo, observando la Figura 6.2, podría decirse que la elución completa de Ag(I) en un medio donde su retención no es despreciable es contradictoria. Aquí vale la pena aclarar que las experiencias mostradas en la Fig.6.2 fueron realizados en “batch” Cuando la dependencia de “q” vs pH se estudió en flujo (no mostrado), se observó que la retención era despreciable a pHs muy ácidos o, lo que es lo mismo, a tiempos de contacto muy cortos impuestos por las condiciones de flujo, Ag(I) no resultaba retenida.

La Figura 6.9 muestra la optimización del volumen de eluyente para recuperar el analito.

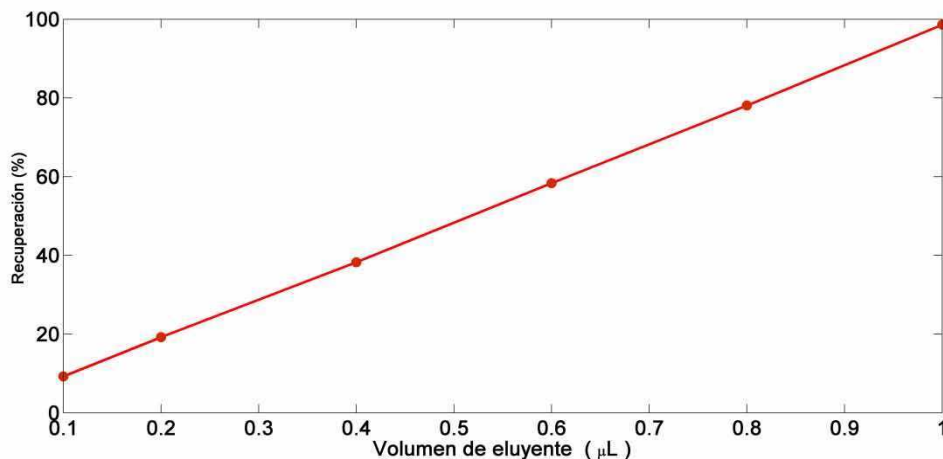


Fig.6.12: Variación del porcentaje de recuperación de señal analítica de Ag (I) con el volumen de eluyente. [Ag(I)]: $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, FPC=4, pH=2, flujo de adsorción/elución: 1 mL min^{-1} , E5: HCl 0.1 mol L^{-1} .

El porcentaje de recuperación presentó un aumento lineal con el volumen de eluyente (Fig.6.12), por lo que se utilizaron $1000 \mu\text{L}$ de eluyente para la obtención de 100% de recuperación de señal, tomándose una alícuota de $80 \mu\text{L}$ para la cuantificación por ETAAS.

6.3.3.1.2 Optimización de los flujos volumétricos de adsorción y desorción.

La optimización de los flujos volumétricos fue llevada a cabo manteniendo constante la masa de analito adsorbido en la MC.

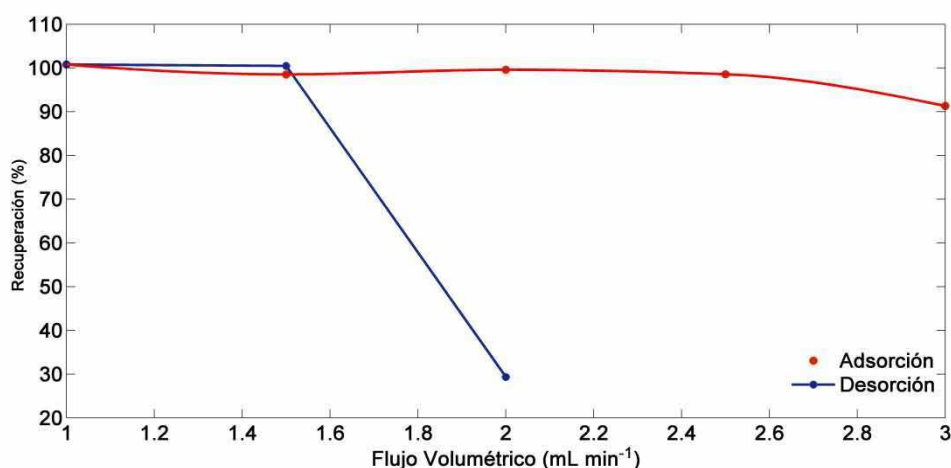


Fig.6.13: Variación de la recuperación de señal de Ag (I) con el flujo volumétrico de adsorción y desorción. [Ag(I)]: $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, FPC=4, pH=2, E5: HCl 0.1 mol L^{-1} .

En la Figura 6.13 puede observarse que no existe una gran variación de la señal con el flujo de adsorción hasta 3 mL min^{-1} . Sin embargo, el efecto del flujo de desorción es más marcado ya que presenta disminuciones abruptas desde 1.5 a 2 mL min^{-1} . Con fines prácticos, se decidió utilizar flujos de adsorción y desorción iguales a 1 mL min^{-1} ya que el sistema FIA es monolínea.

6.3.3.1.3 Optimización del Factor de preconcentración máximo.

La optimización del FPC fue realizada manteniendo constante la masa total de analito adsorbido en la MC, y variando simplemente los tiempos de preconcentración utilizados.

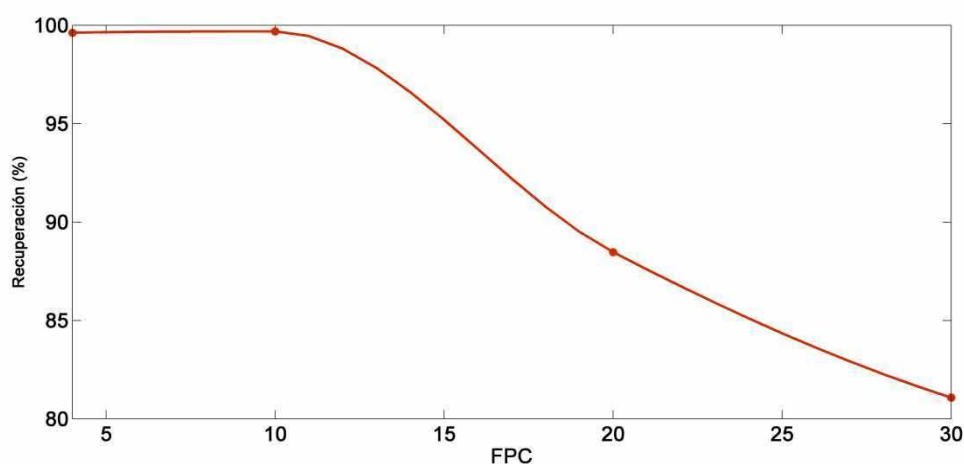


Fig.6.14: Variación de la recuperación de señal con el factor de preconcentración (FPC).
 [Ag(I)]: $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, pH=2, flujo de adsorción/elución: 1 mL min^{-1} , E5: HCl 0.1 mol L^{-1} .

En este caso se halló un FPC máximo de 10, el valor más bajo encontrado en comparación con los demás sistemas estudiados. Esto puede deberse a la voluminosidad de los grupos funcionales que restringen el acceso hacia los iones plata, dificultando su elución. (Ver sección 6.2.2).

6.3.3.2 Performance analítica del método propuesto.

A continuación se presentará una tabla comparativa de las cifras de mérito de la metodología FI-SPE desarrollada para Ag(I), comparadas con otras metodologías publicadas recientemente en diferentes trabajos científicos (Tabla 6.6).

Tabla 6.6: Performance analítica del método propuesto comparado con diferentes trabajos hallados en bibliografía.

Parámetro	método propuesto	ETAAS sin preconcentración	FI-D/SPE-FAAS ³⁴	FI-SPE-ICP-AES con CCTS-DHBA ³⁵	SPE-FAAS en discos de Nitrato de celulosa ³⁶
LOD ($\mu\text{g}^{-1} \text{L}$)	0.025	0.26	0.2	0.08	4.6
Sensibilidad ($\mu\text{g}^{-1} \text{L}$)	0.329	0.033	0.0111	543.1	NR
ADL ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.075-10	0.9-30	0.5-30	0-5	250-5000
FPC	10	-	110	8.3	5-10
RSD % (n=10, $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$)	3.0	1.3	3.1	0.5-4	3.0
Vida útil de la MC (ciclos)	>200	-	unlimited	NR	-
Frecuencia analítica (h^{-1})	6	30	19	7	3

Como puede observarse en la Tabla 6.6, el método propuesto supera a los propuestos por Anthemidis³⁴, Sabarudin³⁵ y Soylak³⁶, tanto en cifras de mérito como en simplicidad operativa.

6.3.3.3 Estudio de interferentes en la valoración de plata.

Se realizaron estudios de interferencia catiónica y aniónica a partir de soluciones binarias, expresadas en función de CMT. Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 6.7.

Tabla 6.7: Estudio de interferentes aniónicos y catiónicos en la determinación de Ag (I). [Ag (I)]: $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$, FPC: 10.

Interferente	Concentración máxima ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Recuperación
Fe (III)	1000	100±1
Zn (II)	100	99±2
Al (III)	100	97±2
Ca (II)	50000	97±2
Na (I)	10000	98±1
Mg (II)	10000	99±1
Au (III)	100	99±2
Cu (II)	100	101±1

Cl ⁻	50000	100±2
NO ₃ ⁻	100000	100±2
SO ₄ ²⁻	50000	100±1
PO ₄ ³⁻	100000	100±1

Puede observarse que la tolerancia hacia cationes alcalinos y alcalino térreos y hacia aniones es grande. Los aniones fueron tolerados por el sistema en concentraciones elevadas sin afectar el porcentaje de recuperación ya que repulsión electrostática con silanoles deprotonados de la superficie del sólido. Las tolerancias hacia otros metales concomitantes de Ag (I) fueron buenas observando que las recuperaciones de señal fueron cercanas al 100% hasta concentraciones 10 veces mayores que la del analito.

6.4 Conclusiones del capítulo 6

En el presente capítulo se mostraron los perfiles de q vs pH y las capacidades de sorción de tres elementos del grupo IB sobre tres sólidos mesoporosos híbridos basados en sílica. Se presentaron las metodologías analíticas desarrolladas para las duplas metal-sólido que mostraron mejor desempeño.

Se mostró la necesidad y factibilidad del diseño y síntesis de nuevos materiales adsorbentes que utilizados en conjunto con sistemas en flujo, pueden proponer soluciones a problemas analíticos puntuales tales como aislación del analito de la matriz de muestra, preconcentración, eliminación de concomitantes, etc.

Por último se enfatizaron las ventajas de los sólidos mesoporosos como material de empaquetado de MC en FI-SPE, las que se traducen en metodologías robustas, facilidad operativa y amplio espectro de aplicaciones.

6.5 Bibliografía.

1. J. S. Beck et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. (2002).en <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00053a020>>
2. Yoshitake, H. Highly-controlled synthesis of organic layers on mesoporous silica: their structure and application to toxic ion adsorptions. *New J. Chem.* **29**, 1107-1117(2005).
3. Nooney, R. et al. Heavy metal remediation using functionalized mesoporous silicas with controlled macrostructure. *Langmuir* **17**, 528-533(2001).
4. Mureseanu, M. et al. Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation. *Chemosphere* **73**, 1499-1504(2008).
5. Ros-Lis, J. et al. A mesoporous 3D hybrid material with dual functionality for Hg²⁺ detection and adsorption. *Chemistry - A European Journal* **14**, 8267-8278(2008).
6. Puglisi, A. et al. Hybrid inorganic-organic materials carrying tertiary amine and thiourea residues tethered on mesoporous silica nanoparticles: Synthesis, characterization, and co-operative catalysis. *Advanced Synthesis and Catalysis* **351**, 219-229(2009).
7. Mao, H. et al. Synthesis of silica-pillared clay (SPC) with ordered mesoporous structure by one-step method without preswelling process. *Applied Surface Science* **255**, 4787-4791(2009).
8. Seneviratne, J. & Cox, J. Sol-gel materials for the solid phase extraction of metals from aqueous solution. *Talanta* **52**, 801-806(2000).
9. Lu, Y. et al. Preparation and application of the sacrificial mesoporous silica imprinted polymers for the selective solid-phase extraction of ofloxacin residues in chicken. *Chemical Journal on Internet* **10**, (2008).
10. Kim, S., Hwang, E. & Park, S. An experimental study on the effect of mesoporous silica addition on ion conductivity of poly(ethylene oxide) electrolytes. *Current Applied Physics* **8**, 729-731(2008).
11. Chen, D. et al. Separation and preconcentration of inorganic arsenic species in natural water samples with 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified ordered mesoporous silica micro-column and their determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. (2009).en <[doi:10.1016/j.cap.2007.04.028](https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.04.028) >
12. Chen, D., Hu, B. & Huang, C. Chitosan modified ordered mesoporous silica as micro-column packing materials for on-line flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination of trace heavy metals in environmental water samples. *Talanta* **78**, 491-497(2009).
13. Olkhovyk, O. & Jaroniec, M. Adsorption characterization of ordered mesoporous silicas with mercury-specific immobilized ligands. *Adsorption* **11**, 685-690(2005).
14. Mureseanu, M. et al. Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation. *Chemosphere* **73**, 1499-1504(2008).

15. Bois, L. et al. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **221**, 221-230(2003).
16. Lam, K.F., Yeung, K.L. & McKay, G. Selective mesoporous adsorbents for and Cu²⁺ separation. *Microporous and Mesoporous Materials* **100**, 191-201(2007).
17. Lam, K., Yeung, K. & McKay, G. An investigation of gold adsorption from a binary mixture with selective mesoporous silica adsorbents. *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 2187-2194(2006).
18. Aguado, J. et al. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. *Journal of Hazardous Materials* **163**, 213-221(2009).
19. Lam, K.F., Yeung, K.L. & McKay, G. A Rational Approach in the Design of Selective Mesoporous Adsorbents. *Langmuir* **22**, 9632-9641(2006).
20. Yoshitake, H. et al. Polyamine-functionalized mesoporous silicas: Preparation, structural analysis and oxyanion adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* **85**, 183-194
21. *Environmental Inorganic Chemistry*. (Pergamon Press Inc.: New York, USA, 1988).
22. Murphy, P., Stevens, G. & Lagrange, M. The effects of temperature and pressure on gold-chloride speciation in hydrothermal fluids: A Raman spectroscopic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 479-494(2000).
23. Murphy, P. & LaGrange, M. Raman spectroscopy of gold chloro-hydroxy speciation in fluids at ambient temperature and pressure: A re-evaluation of the effects of pH and chloride concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 3515-3526(1998).
24. Patra, C. et al. Formation and stabilization of gold nanoparticles in organo-functionalized MCM-41 mesoporous materials and their catalytic applications. *Microporous and Mesoporous Materials* **141**, 641-646(2002).
25. Farag, A. et al. Sorption characteristics and chromatographic separation of gold (III and I) from silver and base metal ions using polyurethane foams. *Analytica Chimica Acta* **601**, 218-229(2007).
26. Bozkurt, S. & Merdivan, M. Solid phase extraction of gold(III) on silica gel modified with benzoylthiourea prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Environmental Monitoring and Assessment* doi:10.1007/s10661-008-0561-6
27. Zhang, S. et al. Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with online preconcentration and separation. *Analytica Chimica Acta* **452**, 223-230(2002).
28. Liu, P., Pu, Q. & Su, Z. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the online preconcentration and separation of silver, gold and palladium. *Analyst* **125**, 147-150(2000).
29. Lam, K. et al. Selective adsorption of gold from complex mixtures using mesoporous adsorbents. *Chemical Engineering Journal* **145**, 185-195(2008).

30. Tuzen, M., Saygi, K. & Soylak, M. Novel solid phase extraction procedure for gold(III) on Dowex M 4195 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Journal of Hazardous Materials* **156**, 591-595(2008).
31. Lemos, V.A., Bezerra, M.A. & Amorim, F.A. On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Hazardous Materials* **157**, 613-619(2008).
32. Chen, X., Huang, L. & Huan He, R. Silk fibroin as a sorbent for on-line extraction and preconcentration of copper with detection by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* **78**, 71-75(2009).
33. Gonzales, A.P.S. et al. Peat as a natural solid-phase for copper preconcentration and determination in a multicommuted flow system coupled to flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **636**, 198-204(2009).
34. Christou, C. & Anthemidis, A. Flow injection on-line displacement/solid phase extraction system coupled with flame atomic absorption spectrometry for selective trace silver determination in water samples. *Talanta* **78**, 144-149(2009).
35. Sabarudin, A. et al. Application of chitosan functionalized with 3,4-dihydroxy benzoic acid moiety for on-line preconcentration and determination of trace elements in water samples. *Microchimica Acta* **159**, 341-348(2007).
36. Soylak, M. & Cay, R.S. Separation/preconcentration of silver(I) and lead(II) in environmental samples on cellulose nitrate membrane filter prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials* **146**, 142-147(2007).

Conclusiones generales y perspectivas futuras

La química analítica se basa en mejorar la información que se puede generar mediante una metodología dada, por lo que tiene al “método” como objeto de estudio.

En el presente trabajo hemos desarrollado metodologías analíticas no cromatográficas novedosas y robustas para la “especiación” a nivel de vestigios de Cr(VI) y Cr(III), V(V) y V(IV) y los elementos del grupo IB: Au(III), Cu(II) y Ag(I).

Para ello se han diseñado sistemas de inyección en flujo (FI) o multiconmutadores que incorporando microcolumnas rellenas con sólidos diseñados en laboratorio para extracción en fase sólida (SPE), fueron acoplados en línea de manera automatizable o completamente automática, a detectores espectrométricos UV-Visible y atomizadores electrotérmicos con horno de grafito.

Estos sistemas FI-SPE empaquetados con sólidos híbridos mesoporosos usados analíticamente por primera vez, han mostrado un excelente desempeño para la “especiación” en aguas naturales como consecuencia de la búsqueda de las mejores opciones para la operación de cada uno de los módulos que los constituyen. De hecho, los resultados obtenidos han revelado cifras de mérito similares y aún mejores que las informadas en literatura con técnicas más sofisticadas y laboriosas.

En esta búsqueda se han realizado los estudios que se compendian a continuación:

- a) Planteo de configuraciones FIA-SPE sencillas con control de la dispersión física y química del “bolo” de muestra, basado en el diseño del “*manifold*”, las dimensiones de las microcolumnas preconcentradoras (que limitan el volumen de lecho del sólido y por ende la capacidad de sorción y desorción de los analitos), y las variables operativas clásicas como flujos volumétricos de adsorción y desorción, velocidades lineales de flujo, tiempos de residencia de la muestra en el sistema, volúmenes de elución (que condicionan el tipo de detector a utilizar y la automatización de la medida), etc.
- b) Síntesis en el laboratorio y diseño de sólidos híbridos mesoporosos en base sílica funcionalizados con grupos aminopropilos (aminas primarias y secundarias) y mercaptopropilos como relleno de MCs, los que fueron caracterizados (SEM, FTIR, XRD) y estudiados como adsorbentes para las distintas especies metálicas en función del pH, en condiciones “*batch*” y en flujo y comparación entre ambas.

- c) Interpretación de los resultados a través de estudios cinéticos de adsorción de cada analito sobre cada sólido en particular y comparación crítica (en el caso de elementos del grupo IB).
- d) Modelado de los resultados experimentales en todos los casos y selección del mejor ajuste.
- e) Estudios de la desorción de los distintos analitos con diferentes eluyentes en condiciones “batch” y en flujo y comparación.
- f) Selección del modo de introducción de muestra en FI-SPE, optándose por la modalidad basada en tiempo (*time based*). “*Time based*” ha permitido el control estricto y reproducible de los tiempos de contacto adsorbente/ analito y analito adsorbido/eluyente, permitiendo discriminar cinéticamente la retención (selectiva e incluso específica) del analito “*target*” en desmedro de la retención de interferentes y, lo mismo, para el procedimiento de elución. La valoración analítica pasa al dominio de la cinética química para lograr selectividad.
- g) Estudios de validación

En síntesis, se han desarrollado metodologías analíticas sencillas no cromatográficas (no hay separación diferenciada de los mensurandos) para aislar y preconcentrar especies elementales inorgánicas utilizando sólidos híbridos mesoporosos de gran capacidad de adsorción. Estos sólidos utilizados como rellenos de microcolumnas, en conjunción con sistemas FIA que reproducen con precisión tiempos de contacto, parecen muy promisorios para la adsorción eficiente y selectiva de diferentes analitos tomando ventaja de la discriminación cinética.

Como perspectivas a futuro proponemos el desarrollo, la síntesis y la caracterización de nuevos materiales poliméricos con control estructural simultáneo en la macro, meso y micro escala y aplicaciones analíticas en la “especiación” de compuestos orgánicos de estaño. Entendemos que el control estructural en la macro y mesoescala permitirá obtener un material con buenas propiedades de transporte entre éste y el medio líquido circundante. Se propone la texturación en la microescala por *imprinting* molecular con los analitos de interés: Tributilestaño-TBT, Dibutilestaño- DBT, etc., por lo que se dotará al material de una funcionalidad de tipo estérica que favorezca el reconocimiento molecular. De este modo se espera obtener en el laboratorio materiales diseñados a medida para su uso en la retención específica o de alta selectividad de compuestos orgánicos de estaño de interés ecotoxicológico mediante el uso de sistemas de extracción en fase sólida (SPE).

Otra alternativa interesante es el empleo de los sólidos híbridos mesoporosos en base sílica u otros óxidos con MALDI-MS para la cuantificación de especies organometálicas de interés ecotoxicológico. Se trata de optimizar la señal en MALDI a través de la explotación de las características fisicoquímicas (gran área superficial y estabilidad térmica), y de la ionización de los grupos orgánicos funcionalizantes de los sólidos híbridos que, al interactuar con los distintos analitos, podrán proporcionar ventajas para la caracterización y cuantificación de los mismos.