

Determinación de Cd en Zeolita por Espectrometría de Absorción Atómica con Nebulización Thermospray

Carlos A. de la Fé Napoles

Instituto de Materiales y Reactivos (IMRE), Universidad de La Habana, Laboratorio de Investigaciones y Servicios de Análisis Químicos (LISAQ), Zapata y G, Apartado Postal 10 400, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 2 de noviembre de 1999

Aceptado: 27 de abril de 1999

Palabras clave: Zeolita, espectrometría de absorción atómica, nebulización Thermospray

Key words: Zeolite, absorption atomic spectrometry, nebulization Thermospray

RESUMEN. Una de las exigencias de la industria farmacéutica, es conocer los contenidos de elementos tóxicos. Debido a las bajas concentraciones de Cd en las muestras de zeolita utilizadas como materia prima en la producción de antiarregicos, el principal objetivo de este trabajo es proponer un procedimiento analítico para determinar los niveles de concentración de cadmio en zeolita. Para chequear el procedimiento analítico, se preparó una muestra sintética por pesada de los componentes mayoritarios y se estudiaron tres tipos de tratamiento de descomposición con HNO₃, HCl y con HNO₃-HCl-HClO₄-HF. Los resultados fueron comparados mediante las determinaciones por Espectrometría de Absorción Atómica utilizando la nebulización neumática convencional con llama (FAAS), la atomización electrotérmica (GFAAS) y la nebulización no convencional (*Thermospray*). Fue satisfactoria la determinación de Cd en cuatro muestras naturales de zeolita mediante una descomposición total y su determinación mediante *Thermospray*.

ABSTRACT. Pharmaceutical industry requires the measurement of toxic elements. Low concentrations of Cd in zeolites require special analytical procedures in order to measure it, which is the main objective of the present paper. A synthetic zeolite sample was prepared weighing the main components and three digestion procedures using HNO₃, HCl and HNO₃-HCl-HClO₄-HF were tested. Graphite furnace and flame atomic absorption spectrometry with conventional nebulization was used in order to compare the obtained results by non-conventional flame nebulization atomic absorption spectrometry. Satisfactory results were obtained using total digestion with the mixture of acids and quantification by non-conventional nebulization in flame atomic spectrometry. Natural zeolite samples were tested successfully.

INTRODUCCION

En la química analítica actual se han desarrollado novedosos sistemas de introducción de muestras para la Espectrometría de Absorción Atómica. Ellas se encaminan a solucionar los problemas en las determinaciones de analitos cuyos niveles de concentración se encuentran por debajo de las posibilidades de los instrumentos convencionales. Los sistemas de nebulización son considerados en la Espec-

trometría Atómica el eslabón más débil, debido a la baja eficiencia de transporte del analito.

Combinaciones de *Thermospray* con otras técnicas han logrado solucionar problemas analíticos notablemente difíciles, como Gustavsson y colaboradores,¹⁻³ que desarrollaron un sistema de nebulización al cual denominaron *JET interfase* acoplado a un Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES, *Inductively Coupled*

Plasma Atomic Emission Spectrometry). Larsen y Blais⁴ y Jiménez y col.⁵ diseñaron un módulo con un sistema de Análisis por Inyección en Flujo (FIA, *Flow Injection Analysis*) *Thermospray* sin modificar el sistema de nebulización convencional. Bendicho⁶ automatizó un cromatógrafo líquido de alta presión (HPLC, *High Performace Liquid Chromatography*) -*Thermospray* GFAAS (Graphite Furnace). Jang y col.⁷, desarrollaron un sistema al que denominaron *High Liquid Flow Thermospray* (HLFT) para ser utilizado en ICP-AES.

La incorporación de un sistema no convencional de nebulización con cámara de precalentamiento (*Thermospray*), incrementa la eficiencia de transporte del analito y aumenta la población de átomos en la zona de medición. La sensibilidad que se logra, puede llegar a evitar el empleo del GFAAS, mientras que la precisión es comparable con la nebulización neumática de un FAAS.

Los principios físicos y químicos asociados a la nebulización en FAAS han sido profundamente estudiados para incrementar la eficiencia de transporte del analito⁸⁻¹². Sin embargo, los sistemas de nebulización no convencionales no se ofertan comercialmente. Eso implica que es necesario diseñar y construir con medios propios tales sistemas. Su uso debe estar precedido de su verificación y comparación con otros sistemas convencionales establecidos, los cuales han resultado exitosos en las determinaciones de elementos trazas en variados materiales.

En ocasiones la cantidad de muestra y los niveles de concentración de metales no permiten su determinación directa mediante FAAS. Uno de los objetivos de este trabajo es determinar el contenido de Cd, el cual es necesario conocer su concentración para poder ser utilizado como materia prima en la producción del antidiarreico *Enterex*. Para esto fue necesario modificar el sistema de nebulización *Thermospray* por problemas físicos de funcionamiento.

REACTIVOS Y MATERIALES

Las soluciones patrones de Cd(II) se prepararon a partir de soluciones estándar de 1 000 mgL⁻¹, en medio HNO₃. Los ácidos utilizados en el tratamiento y disolución de los diferentes estándar y muestras fueron: HNO₃ al 70 %, HClO₄ al 60 %, HCl al 32 %, HF al 40 %, (todos de calidad P.A.; *Selectipur Merck*). El agua utilizada en la preparación de muestras, soluciones estándar y diluciones fue previamente bidestilada. (0,1 μS · cm⁻¹).

Para los diferentes tratamientos de las muestras fueron utilizados vasos de precipitados y vidrios reloj de teflón (PTFE) y el calentamiento se realizó en plancha eléctrica.

Equipos

Fue utilizado un espectrómetro de absorción atómica SP-9 Pye Unicam para realizar todas las mediciones con los siguientes sistemas:

Atomización electrotérmica con horno de grafito

Para las mediciones con horno de grafito se empleó el sistema SP-9 *Head Furnace* con el programador de video 9095, la inyección de la muestra se realizó con el módulo SP-9 *Furnace Autosampler* y para registrar la señal el registrador *Philips PM-8251*. La lámpara de cátodo hueco correspondiente al Cd fue operada al 70 % de la corriente máxima de acuerdo con las especificaciones del fabricante.

Para obtener una correcta atomización se optimizaron cada una de las etapas del proceso de calentamiento tales como: tiempo (s), temperatura (°C), velocidad de calentamiento (°C/s), volumen de muestra (20 μL) (Tabla 1). En la etapa de atomización se usó la interrupción de Ar y no fue necesario el empleo de modificadores de matriz. Se utilizaron tubos pirrolíticos.

Tabla 1. Etapas de calentamiento para la determinación de Cd en zeolita natural

Etapas	Temperatura (°C)	Tiempo (s)	Velocidad de calentamiento (°C/s)
Secado	150	15	5
Quemado	800	10	100
Atomización	2 200	5	> 2 000
Limpieza	2 300	4	> 2 000

Nebulización convencional

En las determinaciones mediante FAAS fue empleado el mencionado espectrómetro con su sistema de nebulización convencional y el módulo SP-9 *Computer* para el procesamiento de la señal. Para estas mediciones se optimizó la sensibilidad mediante el ajuste de la esfera de impacto, velocidad de aspiración del nebulizador (5,2 mL · min⁻¹) la altura de observación (1 mm) y los flujos de los gases (C₂H₂ 1,5 Lmin⁻¹; aire 5,0 Lmin⁻¹), la longitud de onda de Cd (λ = 228,8 nm) y el paso de banda espectral 0,2 nm. La precisión dada como el coeficiente de variación (CV) de las mediciones se mantuvo entre 0,1–1%.

Nebulización no convencional (Thermospray)

El sistema consiste de forma general, en un nebulizador concéntrico de vidrio tipo Meinhard,¹³ una cámara de precalentamiento (también de vidrio) calentada por un horno eléctrico diseñado y construido para esta cámara. Este sistema no convencional se construyó¹⁴ y optimizó para obtener una máxima sensibilidad, las dimensiones se muestran en la figura 1. Este dispositivo logra que el aerosol primario generado por el nebulizador no se acerque a las paredes de la cámara de precalentamiento, debido al "blindaje" que ejerce el aire auxiliar concéntrico con el aerosol, esto minimiza los impactos de las gotas del aerosol con las paredes calientes de la cámara, lo cual evita el efecto de deposición inercial y aumenta la eficiencia de desolvatación. El analito al salir de la cámara

se encuentra desolvatado y el solvente vaporizado, éstos son mezclados con el C₂H₂ dentro de la cámara convencional del FAAS antes de llegar a la llama.

Para la optimización del sistema se ajustaron la posición del nebulizador, la temperatura de la cámara de precalentamiento (250 watt 280°C ± 10), flujos de gases (C₂H₂ 1,1; aire 2,7; aire auxiliar 2,2 Lmin⁻¹ respectivamente) y la altura de observación (1 mm).

Tratamiento de datos y estadística

Para el procesamiento de los datos experimentales (absorbancia) se seleccionaron para la técnica de adición de analito (TAA) el modelo de regresión modificado de Rubeska y Svoboda,¹⁵ y para la Técnica de la Curva de Calibración (TCC) el algoritmo de calibración de Barnett,¹⁶ mientras que para el procesamiento estadístico de los resultados, el programa *Statgraphics*.¹⁷

Tratamiento y descomposición de las muestras de zeolitas

Debido a la inexistencia de materiales de referencia apropiados para validar el procedimiento analítico de determinación de Cd en zeolita natural, se prepararon 6 muestras sintéticas por pesada de los componentes mayoritarios, cuya composición se corresponde con la zeolita natural usada en la preparación de medicamentos. La concentración de éstos fue determinada mediante métodos clásicos de análisis y la masa fue ajustada a 2 g para cada muestra.

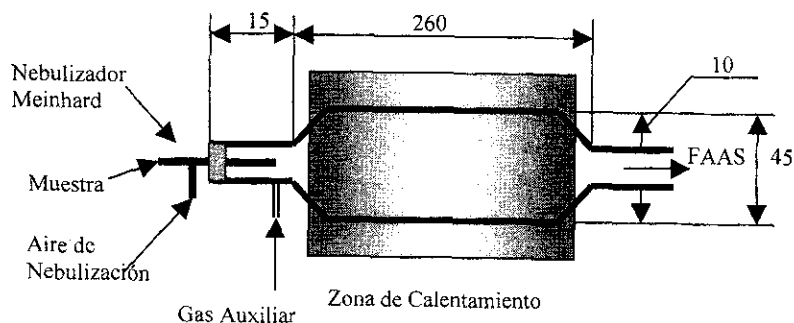


Fig. 1. Sistema no convencional de nebulización *Thermospray*. Medidas en mm

La muestra sintética se utilizó para la comparación de los resultados obtenidos con cada sistema (la nebulización convencional, la atomización electrotérmica con horno de grafito y la nebulización *Thermospray*) y con los tres métodos de descomposición estudiados (descomposiciones parciales con HCl y HNO₃, y descomposición total con HCl-HNO₃-HF-HClO₄).

Se destinaron 2 muestras sintéticas para cada tipo de descomposición. A una de cada par se le añadió antes de realizar la descomposición una alícuota de Cd para obtener una concentración final de 0,05 mgL⁻¹ en la solución de medición. Esta muestra se seleccionó para preparar los juegos de adiciones de la TAA, donde una de ellas sería la "muestra sin adición" y a la vez usarla para interpolarla en la TCC como "muestra concentración desconocida". La otra muestra sintética que no contenía la adición se empleó para preparar la TCC y como blanco muestra.

Esto permitió seleccionar la técnica de calibración, el método de descomposición y de determinación, de acuerdo con los resultados de añadido-recobrado.

Las descomposiciones parciales se realizaron una con HCl (c) (Variante A) y con HNO₃ (c) (Variante B). En ambas se procedió de la forma siguiente. Se adicionan 30 mL del ácido y se calienta hasta sales húmedas. Posteriormente se añaden 20 mL de una disolución 1:10 del ácido, se filtra y se enrasa directamente a un frasco volumétrico de 100 mL.

Para la descomposición total (Variante C) se añaden 10 mL de HCl: HNO₃ (3:1) y se calienta hasta sales húmedas, se adicionan 30 mL de HF en porciones de 10 mL y 1 mL de HClO₄. Se calienta hasta humos densos. El residuo obtenido (sales húmedas) se le adicionan 10 mL de HCl 1:1 y se calienta ligeramente hasta disolución. Las muestras se transfieren y enrasan en frascos volumétricos de 100 mL.

Fueron preparadas (por triplicado) curvas de calibración de 5 puntos que contienen Cd 0,05–0,50 mgL⁻¹ y para la TAA se realizaron (por triplicado) 4 adiciones (0,10; 0,20; 0,30 y 0,40 mgL⁻¹).

Determinación de Cd en zeolita natural

El contenido de Cd en la zeolita natural se encuentra en el orden de 10⁻⁵ % (m/m), por lo que la FAAS con nebulización convencional tiene pocas posibilidades para su determi-

nación. De acuerdo con este contenido la GFAAS puede utilizarse, por los bajos límites de detección a que conduce. Sin embargo, es conocido que la llama continúa siendo el atomizador más versátil, reproducible y sencillo de utilizar. El aprovechamiento de sus posibilidades en combinación con un sistema de introducción de muestra más eficiente puede ser una vía para solucionar la tarea analítica de determinación. Con ese objetivo se estudiaron tres variantes de descomposición de la muestra, tomando como base la determinación de Cd y con las posibilidades de las tres alternativas de determinación. Debido a la relativa complejidad de la matriz de la zeolita natural, fue necesario estudiar la TCC con simulación de la matriz y la TAA.

De las señales obtenidas mediante la aplicación de los tres sistemas de medición con cada variante de descomposición, se destacan las bajas señales (0,008–0,010) que se obtienen para una concentración de Cd 0,050 mgL⁻¹ con la nebulización convencional, esos niveles de señal generalmente no logran resultados satisfactorios.¹⁸

Mientras que las señales obtenidas mediante el sistema *Thermospray* (0,035 absorbancia) y la atomización electrotérmica (\approx 10 mm) resultaron apropiadas para la evaluación.

No se observaron diferencias en las respuestas analíticas (altura de pico) con la adición de los modificadores de matriz utilizados (Mg(NO₃)₂, NH₄H₂PO₄ y NiCl₂) con las señales obtenidas sin la adición de cada uno de los modificadores. Las posibles interferencias de la matriz se simpli-

fican en las variantes A y B porque sólo se logran disoluciones parciales y en la variante C el Silicio componente mayoritario se elimina por volatilización. Los reactivos que se utilizan en los procesos de descomposición fueron simulados en las soluciones de referencia utilizadas en la calibración mediante la TCC.

En la Tabla 2 se muestran los intervalos de confianza para un nivel de significación de $\alpha = 0,05$, los recobrados de Cd obtenidos con las diferentes variantes de descomposición, los sistemas de medición y la TCC. Sólo en dos casos se observa que el valor obtenido se aproxima al añadido Cd (0,050 mgL⁻¹), ambos en la descomposición total (variante C) con las determinaciones mediante GFAAS con 96 % de recuperación y *Thermospray* con 106 % de recuperación.

Las desviaciones de los recobrados respecto al valor conocido de concentración añadida en los casos de las variantes A y B puede explicarse por la adsorción de las trazas en el sólido que queda después de cada tratamiento. En el caso particular de la variante C con la nebulización convencional, las desviaciones de los recobrados respecto al valor conocido se pueden explicar por las bajas señales obtenidas.

En la Tabla 3 se muestran las medias aritméticas de los recobrados, los intervalos de confianza para las medias para un nivel de significación de $\alpha = 0,05$ y el coeficiente de variación al aplicar las dos técnicas de evaluación. Esto se realiza con la muestra sintética descompuesta por la variante C y determinadas por nebulización *Thermospray*.

Tabla 2. Resultados de la comparación del añadido-recobrado para Cd en la muestra sintética de zeolita

	Variante	X (mgL ⁻¹)	IC (mgL ⁻¹)	CV(%)
Nebulización convencional	A	0,014	[0,012–0,016]	16,0
	B	0,025	[0,022–0,028]	14,6
	C	0,039	[0,037–0,041]	6,1
Atomización electrotérmica	A	0,021	[0,019–0,023]	12,3
	B	0,038	[0,036–0,040]	5,2
	C	0,048	[0,047–0,049]	1,9
Nebulización <i>Thermospray</i>	A	0,030	[0,028–0,032]	9,7
	B	0,042	[0,040–0,044]	4,7
	C	0,053	[0,052–0,055]	2,6

IC Intervalo de confianza con un nivel de significación de $\alpha = 0,05$

CV Coeficiente de variación

Tabla 3. Resultados de la comparación de la TAA y la TCC en la determinación de Cd con descomposición total y por *Thermospray*

	X (mgL ⁻¹)	TCC IC (mgL ⁻¹)	CV (%)	X (mgL ⁻¹)	TAA IC (mgL ⁻¹)	CV (%)
Cd	0,053	[0,052-0,055]	2,6	0,057	[0,055-0,059]	1,5

IC Intervalo de Confianza con un nivel de significación de $\alpha = 0,05$; CV Coeficiente de variación

Al comparar los resultados obtenidos, se selecciona la TCC para realizar las determinaciones de las muestras naturales. No obstante, el intervalo de confianza que se obtuvo es muy estrecho y para la media aritmética de los recobrados del Cd se observa una pequeña desviación sistemática. La TAA ofrece mejores resultados en cuanto al coeficiente de variación, pero el intervalo de confianza se aleja del valor añadido más que con la TCC, esto puede deberse a las interpolaciones cuando la respuesta analítica no es suficientemente lineal y se observan ligeras curvaturas en la calibración.

Para determinar el Cd en las muestras destinadas a la producción del antiarritmico *Enterex* desarrollada mediante una tecnología del Laboratorio de Ingeniería de Zeolitas del Instituto de Materiales y Reactivos de la Universidad de La Habana, se realizó un muestreo del lote, seleccionándose cuatro muestras.

De acuerdo con los resultados de la muestra sintética, las muestras se pesaron por triplicado y se seleccionó la variante A de descomposición, la nebulización *Thermospray* y la TCC con simulación de la matriz. Las medias aritméticas de concentración de Cd determinada (10^{-5} mgL⁻¹) en cada una de las cuatro muestras naturales y sus respectivos coeficientes de variación se muestran en la Tabla 4.

De los resultados obtenidos se puede observar que el contenido de Cd en el lote de la muestra natural de zeolita es más bajo que la concentración característica reportada para la

Tabla 4. Contenidos de Cd y Pb en las muestras de zeolita natural

Clave muestra	mgL ⁻¹	Cd (x 10 ⁻⁵) %	CV (%)
NZ-2	0,022	11,0	4,3
ZN-2	0,013	6,4	2,1
CZ-2	0,020	10,2	5,2
MZ-2	0,014	6,8	5,9

FAAS con nebulización convencional (Cd 0,010 mgL⁻¹), debido a lo cual no puede ser directamente determinado mediante ese sistema sin antes realizar una preconcentración. Esta vía origina gastos de reactivos y un mayor trabajo experimental, otra vía posible es la utilización de la atomización electrotérmica pero su elevado costo en el análisis limita en ocasiones su uso.

CONCLUSIONES

El sistema *Thermospray* utilizado en este trabajo resultó apropiado para la determinación de Cd. Este procedimiento analítico con bajo costo permite el control del contenido de Cd en zeolitas, para la fabricación del medicamento *Enterex* desarrollado con tecnología cubana. Teniendo en cuenta los resultados se puede extender este procedimiento a la determinación de otros elementos que se encuentren por debajo de las posibilidades analíticas de los FAAS con nebulización neumática convencional.

BIBLIOGRAFIA

1. Gustavsson A. *Spectrochim. Acta*, 43b, 917, 1988.

2. Gustavsson A. and Hietala P. *Spectrochim. Acta*, 45b, 1 103, 1990.
 3. Nygren O., Nilsson C.A. and Gustavsson A. *Analyst*, 113, 591, 1988.
 4. Larsen E.H. and Blais J.S. *JAAS*, 8, 659, 1993.
 5. Jiménez M.S., Mir J.M. and Castillo J.R. *JAAS*, 8, 665, 1993.
 6. Bendicho C. *Anal. Chem.*, 66, 4 375, 1994.
 7. Jang J.F., Conner T.S., Koropchak J.A. and Leighty D.A. *Espectrochim. Acta*, 51b, 1 491, 1996.
 8. Browner R.F., Boor A.W. and Smith D.D. *Anal. Chem.*, 54, 1 411, 1982.
 9. Skogerboe R.K., and Olson K.W. *Appl. Spectrosc.* 32, 181, 1978.
 10. Gustavsson A. "Theoretical and Practical Aspects of Nebulizer Systems for Spectroscopy", The Royal Institute of Technology, Stockholm, 1983.
 11. Smith D.D. and Browner R.F. *Anal. Chem.* 54, 533, 1982.
 12. Cresser M.S. and Browner R.F. *Anal. Chim. Acta*, 33, 113, 1980.
 13. Meinhard J.E. *ICP Inf. Newslett.*, 12, 695, 1987.
 14. De la Fé C.A. Tesis de Maestría, Facultad de Química, Universidad de La Habana, 1998.
 15. Alvarez M., et al. Trabajo no publicado.
 16. Barnett W.B. *Spectrochim. Acta*, 39b, 829, 1984.
 17. Statgraphics, version 2.1 for Windows., 1995.
 18. Alvarez M. Tesis de Doctorado, Facultad de Química, Universidad de La Habana, 1999.