

EVALUACIÓN DE MEZCLAS COLORANTES EMPLEADAS EN LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO POR EL MÉTODO DEL AZUL DE MOLIBDENO

Mariana Muzzio¹, Verónica Frossasco¹, Paula V. Sarmiento²

¹ Alumna de Ingeniería Química Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Villa María.

² Becaria en proyecto de investigación y desarrollo de Ciencia y Tecnología, Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Villa María.

e-mail: paula.victoria.sarmiento@gmail.com

TUTORES: Mg. Peralta, José; Mg. Rosa, Miguel A.

Resumen

En el presente trabajo se realizó la evaluación de diferentes mezclas colorantes propuestas por tres autores empleadas en la técnica del azul de molibdeno, para determinar cuál de ellas obtiene los resultados más precisos y produce un complejo estable en el tiempo. Para ello se aplicó la metodología de adiciones estándares a una muestra de agua corriente adicionada con patrón de arsénico, y se realizó la determinación de arsénico por el método del azul de molibdeno. Se realizó la regresión lineal de los datos obtenidos y se calculó la concentración de arsénico total de la muestra, su desviación estándar y el intervalo de confianza al 95% para dicho valor. La mezcla colorante que produjo los mejores resultados es la propuesta por Lenoble, con una desviación estándar de 0.004 mg/L, un ajuste de regresión del 99,06%, y una elevada estabilidad del complejo formado. A pesar de esto, este colorante presenta la desventaja de una baja velocidad de desarrollo del color. Se plantea la optimización del reactivo colorante empleado en la técnica, partiendo de la mezcla de Lenoble como base para las mejoras.

Palabras Clave: arsénico, azul de molibdeno, análisis de aguas.

Introducción

Los métodos espectrofotométricos Ultravioleta-Visible (UV-Vis) se encuentran entre las metodologías más empleadas en la detección de As en aguas para consumo, debido a su simplicidad y economía. Para la determinación analítica solo es necesario disponer de un espectrofotómetro UV-Vis, un equipo accesible y económico para la mayoría de los laboratorios. La mayor parte de los métodos colorimétricos para la medición de arsénico se basan en el método de Gutzeit. Este método genera gas arsina por reducción de As en condiciones ácidas, y se realiza la cuantificación de la misma por atrapamiento en solución de dietilditiocarbamato de plata o en papel impregnado en bromuro de mercurio (IBEROARSEN, 2009).

El procedimiento normalizado para la determinación de As en aguas emplea el método espectrofotométrico del dietilditiocarbamato de plata, el cual puede aplicarse en muestras de agua potable, superficial, subterránea y residual, y tiene un límite de detección de 5 ppb. La aplicación de esta técnica implica la manipulación de ácidos concentrados, acetato de plomo, y la generación de arsina, por lo que deben tomarse las medidas de seguridad apropiadas. Además, requiere material de laboratorio específico, lo cual dificulta el empleo de la técnica en el lugar de recolección de la muestra.

El método colorimétrico del azul de molibdeno constituye una forma simple, rápida, de bajo costo, portátil y sensible para determinar el As inorgánico en muestras de agua, ya que solo requiere un fotómetro pequeño y reactivos baratos. Consiste en el empleo de una mezcla colorante compuesta por molibdato de amonio, tartrato de antimonio y potasio y ácido sulfúrico. Tanto los

iones fosfato como arseniato forman complejos coloreados con el molibdato reducido, mientras que el arsenito no lo hace. El esquema de la técnica propuesto por Johnson y Pilson permite determinar las concentraciones de las tres especies en una muestra de agua. Diferentes autores han propuesto mejoras a esta técnica con el objeto de mejorar la velocidad de desarrollo del color y los puntos más débiles de la misma (Tsang, et al., 2007).

En el presente trabajo se estudian las mezclas colorantes propuestas por Lenoble, et al. (2003), Dhar, et al. (2004) y Tsang, et al. (2007), para comparar su estabilidad en el tiempo y tiempo de desarrollo de color. Además, se plantean algunas modificaciones en las mezclas originales, para adaptarlas a las condiciones particulares empleadas. Se busca encontrar la alternativa de mezcla colorante que presente una elevada estabilidad en el tiempo, y por lo tanto la menor variabilidad.

Materiales y Métodos

Materiales y Equipo

El material requerido se limita a material de vidrio de uso común. Se emplea un espectrofotómetro de haz simple UV/Visible Mecasys Optizen POP con celdas de 1 cm de paso óptico. Los espectros de absorción de los complejos de arseno-molibdato y fosfo-molibdato formados son muy similares y presentan un máximo centrado entre 875 y 880 nm (Dhar, et al., 2004) (Tsang, et al., 2007), por lo tanto la absorbancia se mide a 880 nm durante todas las experiencias.

Soluciones Patrón

Se prepara una solución madre de 125 mg/L As^{+3} disolviendo arsenito de sodio (NaAsO_2) de grado analítico en agua desionizada. Dicha solución se conserva con 1mg/ml de ácido ascórbico (Dhar, et al., 2004). A partir de estas soluciones se preparan estándares secundarios de 25 mg/L. Se prepara una solución madre de 10 mM de fosfatos disolviendo KH_2PO_4 en agua desionizada. Diariamente se preparan estándares secundarios de 1 mM.

Preparación de Reactivos

El agente oxidante empleado es KIO_3 2 mM, se prepara disolviendo el reactivo en agua desionizada conteniendo 2% (v/v) de HCl. El medio ácido es necesario para lograr una oxidación completa del As^{+3} en un menor tiempo (Hu, et al., 2012).

Se utiliza el agente reductor de Johnson (1971), el cual consiste en una mezcla de metabisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) al 14%, tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) al 1.4% y ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 10% (v/v) en una proporción 2:2:1 respectivamente. Esta solución se prepara diariamente ya que solo es estable durante 6 horas a temperaturas inferiores a 30°C.

Los tres reactivos colorantes estudiados emplean la misma solución de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) al 10,8%. A continuación se detalla la composición de cada una de las mezclas analizadas.

Lenoble, et al. (2003). Se preparan 100 ml de molibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) al 13%, 100 ml de tartrato de antimonio y potasio ($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) al 0.35%, y 300 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 9 M. Se mezclan las tres soluciones en un matraz de 500 ml. La mezcla es estable durante dos meses almacenada en una botella de vidrio opaca.

Dhar, et al. (2004). Ácido ascórbico al 10,8%, molibdato de amonio al 3%, tartrato de antimonio y potasio al 0.56% y ácido sulfúrico 2.5 M. Estas soluciones deben mezclarse en una relación 2:2:1:5, respectivamente, pero debido a problemas de estabilidad en la mezcla obtenida, el ácido ascórbico se agrega a la alícuota tratada en primer lugar, y luego se agrega la mezcla de los demás compuestos.

Tsang, et al. (2007). Esta mezcla optimiza la propuesta por Lenoble. Se preparan 100 ml de molibdato de amonio al 52%, 100 ml de tartrato de antimonio y potasio al 0.088%, y 300 ml de ácido sulfúrico 9 M. Se mezclan las tres soluciones en un matraz de 500 ml. Este autor también optimiza la cantidad de ácido agregada en el pretratamiento, para compensar esa acidez se emplea una solución de ácido sulfúrico al 8% v/v.

En la tabla 1 se resume la composición de cada mezcla y los parámetros de cada una.

Tabla 1 – Especificaciones de las mezclas colorantes evaluadas

	Lenoble	Dhar	Tsang
Ácido ascórbico (AA)	10,8 %	10,8 %	10,8 %
Molibdato de amonio (MA)	13 %	3 %	52 %
Tartrato de amonio y potasio (TAP)	0,35 %	0,56 %	0,088 %
Ácido sulfúrico	9 M	2,5 M	9 M
Proporción de mezcla	AA agregado aparte, los demás se mezclan 1:1:3	2:2:1:5	AA agregado aparte, los demás se mezclan 1:1:3
Tiempo de desarrollo del color	60 minutos	10 minutos	10 minutos
Estabilidad del color	> 4 horas	60 minutos	2 horas

Procedimiento

La muestra empleada consiste en agua de red pretratada de la siguiente manera: se acidifica al 1% con HCl concentrado y se adiciona fosfato para lograr una concentración mínima 2 μM . Esto último elimina cierta dependencia que existe entre el P y el As, mejorando la velocidad de desarrollo del color y logrando mediciones más precisas (Dhar, et al., 2004). Se adiciona con patrón de As^{+3} para lograr una concentración mínima de arsénico de 0.05 mg/L.

Para realizar la comparación de los reactivos colorantes se aplicó la técnica de adiciones estándares. Las muestras de aguas naturales presentan una matriz mucho más compleja que la presente en muestras de aguas artificiales, esta técnica se emplea para evitar posibles interferencias de esta matriz en los resultados del análisis. Consiste en tomar alícuotas de un volumen fijo de muestra pretratada a las cuales se les añaden volúmenes variables de un estándar de concentración conocida diluyendo a un volumen final fijo (Sánchez Palacios, 2015). Cuando la relación entre la absorbancia medida y la concentración del estándar es lineal, se realiza la regresión y se calcula directamente la concentración de arsénico en la muestra.

Se prepararon cuatro adiciones de 250 ml empleando un volumen de muestra de 200 ml, y se adicionó estándar de As^{+3} 25 mg/L. La primera adición no contiene estándar, mientras que las demás se adicionan hasta concentraciones de 0.05, 0.10 y 0.15 mg/L. Se preparó además un blanco de reactivos empleando agua de red para poder corregir el error debido al arsénico presente en la misma. El análisis se realizó por triplicado.

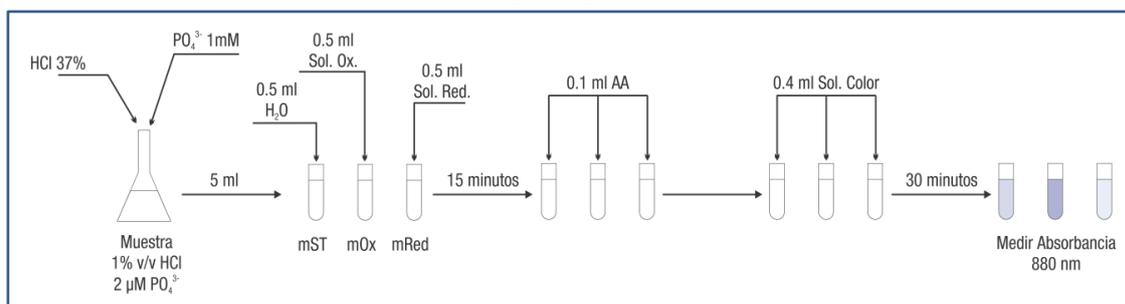


Figura 1 – Método del azul de molibdeno

Por cada adición se toman tres alícuotas las cuales son tratadas siguiendo el procedimiento que se muestra en la Figura 1, y se detalla a continuación:

Alícuota sin tratar (ST): se adiciona agua destilada para igualar el volumen de las otras alícuotas. Las especies que desarrollaran color son PO_4^{-3} y AsO_4^{-3} presentes en la muestra original.

Alícuota oxidada (Ox): se adiciona un agente oxidante de manera tal que todo el As^{+3} se oxide a As^{+5} . Las especies PO_4^{-3} y AsO_4^{-3} desarrollaran color, pero en este caso el As^{+5} representa el arsénico total presente en la muestra.

Alícuota reducida (Red): se adiciona un agente reductor para reducir todo el As^{+5} a As^{+3} . En esta alícuota el color desarrollado será únicamente debido a PO_4^{-3} .

En la tabla 2 se detallan los volúmenes empleados en cada análisis.

Tabla 2 – Especificaciones del análisis para cada mezcla colorante

Componente	Lenoble	Dhar	Tsang
Muestra	10 ml	5 ml	4 ml
Tratamiento redox	1 ml	0.5 ml	0.4 ml
Ácido ascórbico	0.25 ml	0.1 ml	0.1 ml
Colorante	0.5 ml	0.4 ml	0.2 ml
Otro	0.75 ml H ₂ O	-	0.3 ml H ₂ SO ₄ 8%

Luego de 15 minutos se alcanzan los estados de oxidación requeridos en cada alícuota. Se agrega el ácido ascórbico, se agita, y luego se adiciona la mezcla colorante con molibdato. Se deja reaccionar durante unos minutos, la velocidad del desarrollo del color depende del reactivo colorante empleado. Finalmente se mide la absorbancia de las tres alícuotas, y las concentraciones de las especies presentes en la muestra se calculan de la siguiente manera:

$$\text{As}_{\text{Total}} = \text{As}_{\text{oxidada}} - \text{As}_{\text{reducida}} \quad (1)$$

$$\text{As}^{+5} = \text{As}_{\text{sin tratar}} - \text{As}_{\text{reducida}} \quad (2)$$

$$\text{As}^{+3} = \text{As}_{\text{oxidada}} - \text{As}_{\text{sin tratar}} \quad (3)$$

Con los valores medidos corregidos por el blanco se realiza la regresión lineal para obtener la concentración de arsénico total. Mediante la siguiente ecuación se calcula la concentración de arsénico en la muestra, la cual debe ser 0.05 mg/L.

$$\text{As}_{\text{Tot}} = \frac{b}{a} \cdot \frac{C_{\text{std}}}{V_0} \quad (4)$$

Donde b es la ordenada al origen de la regresión lineal, a es la pendiente, C_{std} es la concentración del estándar empleado, y V_0 es el volumen de muestra inicial en cada adición.

Resultados y Discusión

En las figuras 2 a 4 se grafican los valores de absorbancia correspondientes al arsénico total presente en la muestra de agua adicionada analizada, calculados mediante la ecuación 1 y corregidos por el valor del blanco. Estos valores se representan contra el volumen de patrón agregado a cada adición, y se realiza una regresión lineal que luego permitirá calcular la concentración de As.

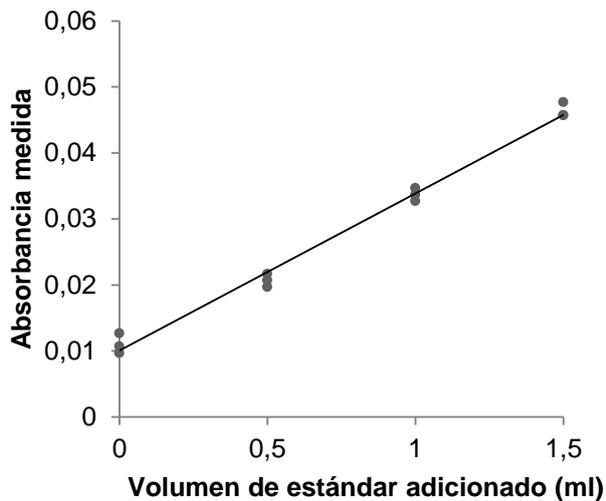


Figura 2 – Regresión de datos para colorante de Lenoble

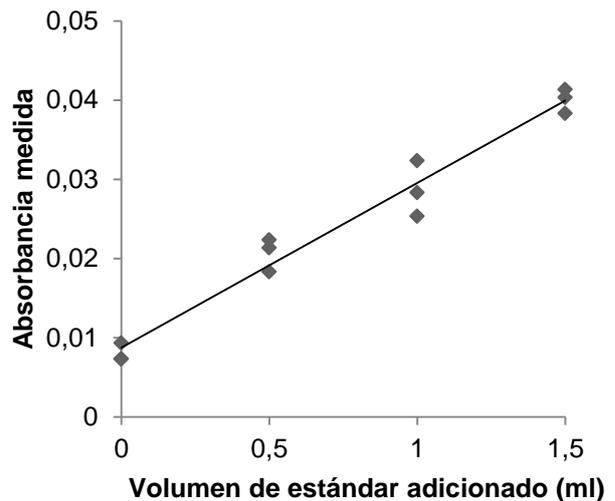


Figura 3 – Regresión de datos para colorante de Dhar

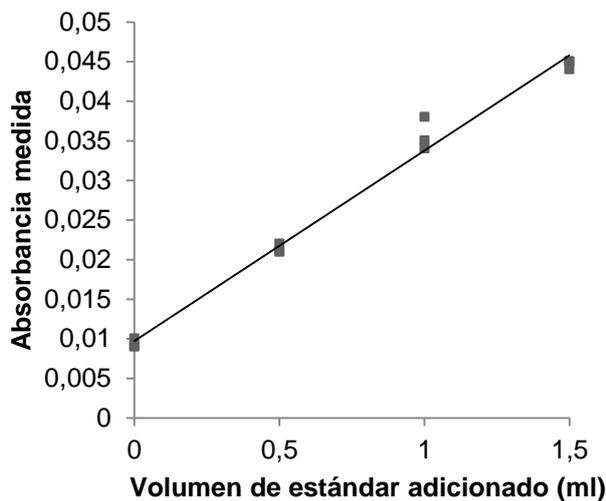


Figura 4 – Regresión de datos para colorante de Tsang

Tabla 3 – Resultados obtenidos

Mezcla colorante	Lenoble	Dhar	Tsang	
Tiempo medición (min)	75	40	30	
Pendiente (a)	0.0238	0.0208	0.0241	
Ordenada al origen (b)	0.0101	0.0087	0.0097	
[As] Total (mg/L)	0.053	0.052	0.05	
Desviación Estándar (mg/L)	0.004	0.0073	0.0044	
IC 95%	Inferior	0.044	0.036	0.04
	Superior	0.062	0.069	0.06
Error Regresión	99,06%	96,92%	98,81%	

En la tabla 3 se expresan los valores de pendiente (a) y ordenada al origen (b) obtenidos de la regresión lineal de los datos, y la concentración de As total de la muestra para cada mezcla colorante calculada aplicando la ecuación 4, con los valores de $C_{std} = 25 \text{ mg/L}$ y $V_o = 200 \text{ ml}$. Se muestran además los valores de desviación estándar para cada mezcla, calculados de acuerdo al método de extrapolación para adiciones estándares detallado por Graham & Paramjit (1999).

De acuerdo a los resultados obtenidos, las tres mezclas colorantes permiten obtener el valor esperado en la muestra, 0.05 mg/L de As total correspondientes al patrón adicionado a la muestra de agua corriente.

Los valores de absorbancia se midieron al tiempo reportado por el autor y a un tiempo mayor. La concentración de As total obtenida para el tiempo más corto siempre fue menor a la esperada, mientras que a mayor tiempo se alcanzó el valor adecuado. En conclusión, todas las mezclas colorantes evaluadas desarrollan el color esperado en tiempos mayores a los sugeridos por los autores. En la tabla 3 se muestran los tiempos a los cuales se lograron las mediciones correctas.

El colorante propuesto por Dhar es el que presenta una mayor variabilidad en las mediciones experimentales con una desviación estándar en el resultado obtenido de 0.0073 mg/L, y un error de ajuste de la regresión lineal del 96,92%. Esto es atribuible a la polimerización/coagulación del complejo de molibdato, el cual en consecuencia precipita en las paredes de la celda.

Tanto las mezclas propuestas por Lenoble y Tsang obtienen resultados precisos con una baja variabilidad. La mezcla propuesta por Tsang desarrolla el color relativamente rápido debido a que contienen una mayor concentración de molibdato de amonio, pero a medida que transcurre el tiempo presenta ciertas variaciones atribuibles a la inestabilidad de la misma. La mezcla empleada por Lenoble es la que mayor tiempo toma en desarrollar el color, pero una vez estabilizado la absorbancia medida permanece estable por hasta 4 horas.

Conclusiones

El método del azul de molibdeno constituye una alternativa simple y de bajo costo para realizar análisis rutinarios de arsénico en aguas. Para ello deben mejorarse ciertos aspectos de la técnica que la vuelven ineficiente.

La mezcla colorante empleada es un punto crucial a la hora de obtener resultados precisos. En el presente trabajo se evaluaron las diferentes alternativas disponibles en la bibliografía. La mejor opción actual disponible es el reactivo colorante propuesto por Lenoble, et al. (2004), ya que obtiene buenos resultados con baja variabilidad, y los mismos son estables en el tiempo. Aun así, esta mezcla presenta una desventaja importante, que es su baja velocidad de desarrollo del color. Se plantea realizar la optimización del reactivo colorante, partiendo de la mezcla colorante propuesta por Lenoble como base para las mejoras.

Referencias

CONAPRIS, UnIDA, ATA, 2006. *Epidemiología del Hidroarsenicismo Crónico Regional Endémico en la República Argentina*. Buenos Aires.

Dhar, R. K., Zheng, Y., Rubenstone, J. & van Green, A., 2004. A Rapid Colorimetric Method for Measuring Arsenic Concentrations in Groundwater. *Analytica Chimica Acta*, 526(2), pp. 203-209.

Graham, B. R. & Paramjit, G. S., 1999. Estimates of precision in a standard additions analysis. *Journal of chemical education*, 76(6), pp. 805-807.

Hu, S., Lu, J. & Jing, C., 2012. A novel colorimetric method for field arsenic speciation analysis. *Journal of environmental sciences* 24(7), pp. 1341-1346.

IBEROARSEN, 2009. *Metodologías Analíticas para la Determinación y Especiación de Arsénico en Aguas y Suelos*, Argentina: CYTED.

Johnson, D., 1971. Simultaneous determination of arsenate and phosphate in natural waters. *Environmental science and technology*, 5(5), pp. 411-414.

Lenoble, V., Deluchant, V., Serpaud, B. & Bollinger, J.-C., 2003. Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdenum blue method. *Talanta*, Volumen 61, pp. 267-276.

Sánchez Palacios, M. A., 2015. *Métodos de Calibrado*, Mérida - Venezuela: Facultad de Ciencias, Departamento de Química.

Tsang, S., Phu, F., Baum, M. M. & Poskrebishev, G. A., 2007. Determination of phosphate/arsenate by modified molybdenum blue method and reduction of arsenate by $S_2O_4^{2-}$. *Talanta*, Volumen 71, pp. 1560-1568.