

Optimización de un método para la determinación de arsénico en sedimentos mediante generación de hidruros por inyección en flujo

Odalys Quevedo, Margarita Villanueva,* Bárbara Luna, María Liva Garrido*** y Ana C. Rodríguez.****

Centro de Investigaciones del Petróleo, Washington 169, esquina a Churruga, Cerro, Código Postal 14000, Ciudad de La Habana.

*Departamento Química General, Universidad de la Habana, El Vedado, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana.

**Laboratorio de Absorción Atómica, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Apartado 6414, Playa, Ciudad de La Habana.

***Instituto de Materiales y Reactivos para la Industria Electrónica, Universidad de la Habana, El Vedado, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 24 de diciembre de 2002. Aceptado: 25 de marzo de 2004.

Palabras clave: arsénico, análisis por inyección a flujo, generación de hidruros, sedimentos.

Key words: arsenic, flow injection analysis, hydride generation, sediments.

RESUMEN. Se optimizó un método de generación de hidruros por inyección en flujo para la determinación de arsénico en muestras de sedimentos. Se optimizaron los parámetros siguientes: flujo de gas portador (10 L/h de nitrógeno), caudales de ácido y agente reductor (2,3 mL/min), volumen de muestra (200 µL), acidez de la disolución (ácido clorhídrico 5 mol/L) y concentración del agente reductor (borohidruro de sodio 1,5 % (m/v)). El procedimiento desarrollado se utilizó para determinar satisfactoriamente la concentración de este elemento en un material de referencia certificado de sedimento marino (BCSS-1). La mineralización de la muestra se realizó mediante una digestión ácida con una mezcla de los ácidos nítrico, sulfúrico y perclórico. La pre-reducción se realizó añadiendo yoduro de potasio para una concentración final en disolución de 5 % (m/v). Fueron evaluados el límite de detección (1,4 ng/mL), la precisión (6,4 % para una disolución de 50 µg/L de arsénico) y la exactitud [(12,2 ± 0,6 µg/g)].

ABSTRACT. A method of flow injection hydride generation for the arsenic determination in sediments was mounted and optimized. The following parameters were optimized: gas flow (10 L/h N₂), acid and reducer agent flows (2,3 mL/min), sample volume (200 µL), acidity of the solution (5 mol/L HCl) and concentration of the agent reducer [1,5 % (m/v)]. The method was applied to the analysis of a certified marine sediment (BCSS-1). The digestion of the sample was carried out through acid digestion with HNO₃-H₂SO₄-HClO₄. The analytic characteristics of the method were determined limit of detection (1,4 ng/mL), precision of 6,4 % for 50 µg/L of As and accuracy [(12,2 ± 0,6) µg/g].

INTRODUCCION

Cuando se evalúan las consecuencias de la exposición al arsénico para la salud es importante tener en cuenta las diferencias pronunciadas en el metabolismo y en la toxicidad de las diferentes especies de este elemento. El As constituye un elemento esencial cuando se encuentra en niveles de ultratrazas, sin embargo, a concentraciones superiores puede provocar daños a los sistemas circulatorio y nervioso,

anomalías en el funcionamiento renal y hepático e incluso la muerte.¹ De ahí que su presencia en el medio ambiente esté sujeta a un control estricto por parte de las instituciones relacionadas con el medio ambiente y la salud pública.

Con el objetivo de mantener un control estricto de los niveles de arsénico en el medio ambiente, debido a su elevada toxicidad, muchos investigadores se han dado a la tarea de desarrollar métodos analíti-

cos de gran sensibilidad y selectividad mediante el uso de técnicas atómicas de detección acopladas a la generación de hidruros (GH).²⁻⁶ La Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) constituye la técnica más popular para el análisis de este elemento en muestras ambientales debido a su sensibilidad, selectividad y relativo bajo costo de operación.

De forma general, se puede decir que en las últimas décadas existe una fuerte tendencia al empleo en la generación de hidruros de los métodos automatizados, ya sea de flujo continuo o por inyección en flujo.⁷⁻⁹ El sistema de inyección en flujo es superior al sistema continuo en cuanto al volumen de muestra, consumo de reactivos, frecuencia de muestreo y tiempo de análisis.^{8,10-11}

El objetivo de este trabajo fue establecer un procedimiento analítico para la determinación de arsénico total en sedimentos mediante la generación de su hidruro por inyección en flujo, empleando para ello, un material de referencia certificado de sedimento marino (BCSS-1).

MATERIALES Y METODOS

Equipos y reactivos

El sistema de inyección en flujo (IF) empleado consta de una bomba peristáltica de seis canales (Desaga) para impulsar el HCl y la disolución del agente reductor

NaBH₄; de un reactor (pieza en T) y de un separador de fases (tubo en U). La muestra acidificada es inyectada mediante una válvula de seis canales de 0,8 mm de diámetro (Rheodine), utilizando un lazo de 200 µL. El hidruro generado es transportado por una corriente de nitrógeno a la celda de cuarzo que se encuentra en el atomizador del Espectrómetro de Absorción Atómica (Fig. 1).

Se empleó una disolución patrón de As(III) de 1 000 µg/mL, preparada a partir de As₂O₃ (99,999 9 %). La disolución del agente reductor (borohidruro de sodio, NaBH₄) 5 % fue preparada diariamente, utilizando una disolución de hidróxido de sodio 0,1 mol/L como disolvente y estabilizador. Todos los reactivos empleados fueron de pureza analítica (BDH).

Se utilizó el Espectrómetro de Absorción 932 Plus (GBC). Se empleó la línea principal del As (193,7 nm) con un paso de banda espectral de 1 nm, con el cual se logró una precisión apropiada de las mediciones (< 3 %). La intensidad de la corriente fue de 8 mA, lo que representa el 70 % de la máxima establecida por el fabricante. El calentamiento de la celda fue realizado mediante una llama estequiométrica de aire-acetileno, con una relación de flujo de 5:1. La medición de las señales fue realizada mediante la altura de pico.

PARTE EXPERIMENTAL

Procedimiento de digestión de sedimentos

La descomposición del sedimento se llevó a cabo por vía húmeda, mediante el procedimiento descrito por Webster¹² y validado por Quevedo:¹³ añadir 5 mL de HNO₃ (ρ = 1,40 g/mL) a 0,5 g de muestra y hervir a fuego lento durante 15 min. Enfriar hasta temperatura ambiente y adicionar 4 mL de H₂SO₄ (ρ = 1,84 g/mL). Continuar digestión hasta la formación de humos blancos y cambio de color de la disolución a amarillo pálido. Concentrar hasta aproximadamente 1 mL y enfriar. Agregar 25 mL de agua destilada y 5 mL de HCl (ρ = 1,16 g/mL) y calentar a ebullición durante 1 ó 2 min. Filtrar y enrasar en volumétrico de 50 mL con agua destilada.

Etapa de pre-reducción

Este proceso se realiza añadiendo KI y HCl (c) a la muestra disuelta, de forma tal que las concentraciones finales en disolución sean de 5 % (m/v) y 5 mol/L, respectivamente. Tapar y dejar a temperatura am-

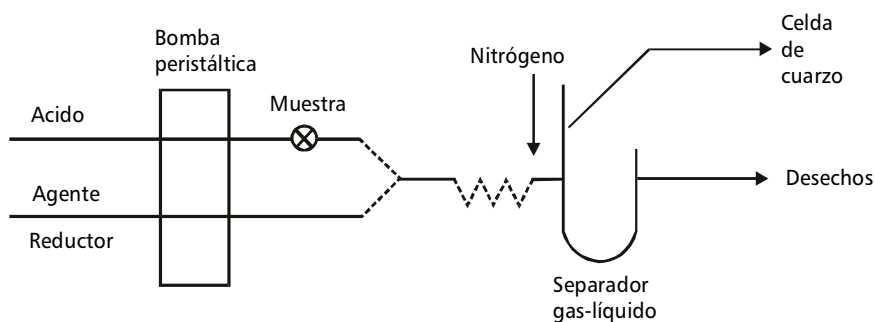


Fig. 1. Diseño del sistema para la generación del hidruro de As por inyección en flujo.

biente durante 1 h [para garantizar la reducción cuantitativa del As (V) a As (III)] antes de enrasar.¹⁴⁻¹⁵

RESULTADOS Y DISCUSION

Optimización de las condiciones de generación del hidruro

Debido a la importancia del control de los parámetros que inciden en la generación del hidruro en este trabajo fueron optimizados tanto los físicos como los químicos para las condiciones de detección dadas anteriormente. La optimización se realizó por el método de estudio univariante, se empleó como función respuesta la altura de pico y se llevó a cabo utilizando disoluciones de As (III) de 50 ng/mL.

Parámetros físicos

Con el fin de obtener una respuesta analítica óptima para la determinación de As se procedió a la optimización de parámetros físicos tales como: flujo del gas portador, caudal de los reactivos y volumen de muestra, empleando en este caso, disoluciones de HCl 1,5 mol/L y NaBH₄ 1,5 % (m/v).

Se estudió el comportamiento de la señal analítica bajo flujos de gas portador en el intervalo de 7 a 28 L/h y se encontró un máximo a 10 L/h que resultó el óptimo. Se probaron caudales entre 0,7 y 2,6 mL/min para el ácido y el agente reductor. Los mejores resultados se obtuvieron para una relación de flujos de 1:1 con un caudal de 2,3 mL/min.

Se probaron volúmenes de muestra entre 90 y 200 µL. Se comprobó que la sensibilidad se incrementa al aumentar el volumen de muestra utilizado. Este comportamiento está en concordancia con la conducta a esperar para este tipo de sistema, en el que al aumentar el volumen de muestra, disminuye la dispersión y aumenta la sensibilidad. Las pendientes de las curvas de calibración obtenidas con los diferentes volúmenes de inyección fueron

comparadas estadísticamente, lo que permitió seleccionar como cantidad de muestra a inyectar 200 µL, valor para el cual, se obtiene la mayor sensibilidad.

Parámetros químicos

Una vez optimizados el flujo de gas portador, el caudal de los reactivos y el volumen de muestra a utilizar, se procedió a evaluar la influencia de la concentración de HCl y de NaBH₄ en la respuesta analítica del As (III) para el sistema de inyección en flujo empleado.

Ácido clorhídrico. El estudio de la concentración de HCl se realizó en el intervalo de 1 a 6 mol/L, empleando una disolución de NaBH₄ 1,5 % (m/v), un flujo de nitrógeno de 10 L/h y caudales de 2,3 mL/min para ácido y reductor, respectivamente. Se apreció que un aumento de la concentración de ácido proporciona una mejora importante de la sensibilidad en la determinación de As, hasta llegar a un máximo para 5 mol/L, valor a partir del cual un incremento en la concentración de HCl provoca una disminución drástica de la absorbancia y por tanto, de la sensibilidad del método (Fig. 2). La influencia de la concentración de HCl sobre la eficiencia de la reac-

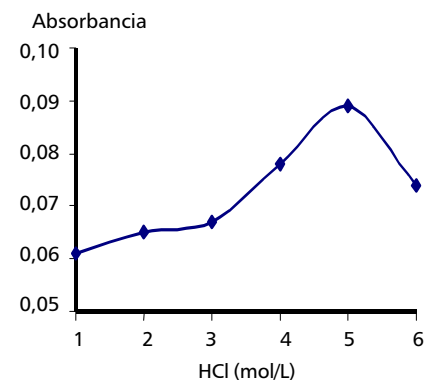


Fig. 2. Influencia de la concentración de HCl sobre la intensidad de la señal analítica de una disolución de As (III) de 50 ng/mL.

ción en el modo de inyección a flujo es crítica, lo que puede ser explicada teniendo en cuenta que a concentraciones muy elevadas del ácido la descomposición del NaBH_4 que se produce en ausencia de muestra es muy vigorosa, lo que provoca que una mayor cantidad de hidrógeno llegue al atomizador y diluya la concentración de la especie en la celda. Fue seleccionada la concentración de 5 mol/L de HCl para experiencias posteriores, ya que es la que proporciona el máximo de la señal analítica.

Borohidruro de sodio. Para seleccionar la concentración óptima de NaBH_4 , se probaron disoluciones en el intervalo de 0,5 a 3 % (m/v). En esta experiencia se trabajó con una disolución de HCl de 5 mol/L, 10 L/h como flujo de gas portador y 2,3 mL/min como el caudal para el ácido y el borohidruro de sodio. En este caso, se observa inicialmente un crecimiento de la absorbancia con la concentración de borohidruro hasta 1,5 % (m/v), produciéndose a partir de este valor de concentración una disminución de la señal analítica (Fig. 3). El efecto de la concentración del agente reductor en el intervalo estudiado no fue tan crítico, lo cual es lógico si se tiene en cuenta que la muestra es inyectada en un volumen mucho menor que el correspondiente a la disolución de reductor, por lo que será necesario emplear una menor concentración de él para generar el hidruro. Fue seleccionada como óptima para experiencias posteriores una concentración de borohidruro de 1,5 % (m/v).

Características analíticas del método

Una vez optimizado el método de generación de la arsina por inyección en flujo, se procedió a eva-

luar sus características analíticas (Tabla 1). Para esto, se utilizaron disoluciones de As (III), HCl 5 mol/L y NaBH_4 1,5 % (m/v).

Intervalo de linealidad para la calibración

Mediante una prueba F de linealidad al 95 % de confianza se determinó el intervalo lineal de la curva, siendo lineal entre 5 y 70 ng/mL. Se verificó la significación del intercepto de la curva mínimo cuadrática, el que resultó no significativo para un 95 % de probabilidad.

Límite de detección y precisión

El límite de detección ($k = 3$) se determinó según la IUPAC¹⁶ con 11 mediciones del blanco de digestión y fue de 1,4 ng/mL. La precisión, expresada como reproducibilidad, se obtuvo a través de la determinación de As (III) a un nivel de 50 ng/mL en diferentes días, siendo de 6,4 %.

Exactitud

La validación del método establecido para la determinación de As total por IF se llevó a cabo mediante la determinación del contenido de este elemento en una muestra de referencia certificada de sedimento marino (BCSS-1). La concentración de As certificada \pm IC es de $(11,1 \pm 1,4) \mu\text{g/g}$ y la encontrada empleando el método en validación de $(12,2 \pm 0,6) \mu\text{g/g}$.

El límite de detección y la precisión obtenidos pueden considerarse aceptables teniendo en cuenta el intervalo de valores reportados por las diferentes metodologías de determinación de As en sedimentos por técnicas espectroscópicas.^{7,17-18} El resultado de la prueba de exactitud muestra una buena concordancia entre el valor obtenido y el certificado para la determinación de As mediante la generación de su hidruro por IF.

CONCLUSIONES

La combinación del procedimiento de digestión empleado con

la generación del hidruro volátil de arsénico por inyección en flujo brinda una vía para estimar las concentraciones de este metaloide en sedimentos con un nivel adecuado de precisión y exactitud.

BIBLIOGRAFIA

- Calderón J. and col. Neurobehavioral effects among children exposed chronically to arsenic, cadmium and lead. 3rd International Conference on Arsenic Exposure and Health Effects, San Diego, United States of America, 1998.
- Dedina J. J. *Prog. Analyt. Spectrosc.*, **11**, 251, 1988,
- Samanta G. and Chakraborti D. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **357**, 827, 1997,
- Feng Y.L., Chen H.Y., Chen H.W. and Tian L.C. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361**, 155, 1998,
- Ebdon E.H., Fisher A.S. and Hii S.J. An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry, Chapter 7. John Wiley and Sons, England, **147**, 150, 1998.
- Semenova N.V., Bauza de Mirabo F.M., Forteza R. and Cerda V. *Anal. Chim. Acta*, **412**, 169, 2000.
- Zhou C.Y., Wong M.K. and Wee Y.C. *Mikrochim. Acta*, **127**, 77, 1997.
- Pozebon D., Dressler V.L., Gomez-Neto J.A. and Curlius A.J. *Talanta*, **45**, 1167, 1998,
- Jiménez de Blas O., Rodríguez Mateos N.Y., and García Sánchez A. *J. AOAC Int.*, **79**, 764, 1996.
- Varcalcel M. y Luque de Castro M.D. Análisis por Inyección en Flujo. Ed. Sao Pablo, Cordoba, 1984.
- Dedina J. and Tsalev D.L. Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. Wiley, New York, 1995.
- Webster J., *Wat. Pollut. Control*, 405, 1980.
- Quevedo O., Luna B., Rodríguez A.C., Villanueva M. y González H. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, **29**, 37, 1998.
- Ellis R.I. and Tyson J.F. *Spectrochim. Acta*, **51B**, 1859, 1996.
- Torrallba R., Bonilla M., Palacios A. and Cámara C. *Analisis*, **22**, 478, 1994.
- Long G.L. and Winefordner J.D. *Anal. Chem.*, **55**, 713 A, 1983.
- Saraswati R., Vetter T.W. and Watters R.L. *Analyst*, **120**, 95, 1995.
- Gao H. and Li K. *Fenxi-Huaxue*, **19**, 1285, 1991.

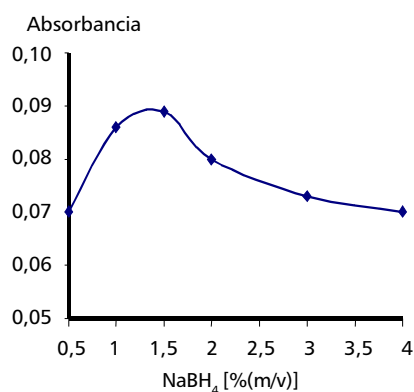


Fig. 3. Influencia de la concentración de NaBH_4 sobre la señal analítica de 50 ng/mL de As (III).

Tabla 1. Características analíticas de la determinación de As mediante la generación de su hidruro por inyección en flujo ($n = 7$).

Características analíticas	
Intervalo de linealidad (ng/mL)	5 a 70
Límite de detección (ng/mL)	1,4
DTR % (50 $\mu\text{g/L}$ de As)	6,4
Exactitud (BCSS-1) \pm IC ($11,1 \pm 1,4$)	$12,2 \pm 0,6$