



**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
NUTRICIÓN E BROMATOLOGÍA**

E-15872 Santiago de Compostela. España  
Teléfono 981 591 079

**“USO DE LA GENERACIÓN DE VAPORES EN LA DETERMINACIÓN DE  
METALES TRAZA POR TÉCNICAS ATÓMICAS”**

Memoria presentada por  
**Julia Villanueva Alonso**  
para optar ao grao de Doutora.

Santiago de Compostela, 23 decembro de 2011  
Asdo Julia Villanueva Alonso





**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA  
NUTRICIÓN E BROMATOLOXÍA**

E-15872 Santiago de Compostela. España  
Teléfono 981 591 079

**Dna. Pilar Bermejo Barrera**, Catedrática de Universidade do Departamento de Química Analítica, Nutrición e Bromatoloxía, e **Dna Elena María Peña Vázquez**, Profesora Contratada Doutora do mesmo departamento, ambas da Universidade de Santiago de Compostela.

#### **Informan**

Que a presente memoria titulada "Uso de la Generación de Vapores en la Determinación de Metales Traza por Técnicas Atómicas" que para optar ao Grado de Doutora en Química presenta Dna. **Julia Villanueva Alonso**, realizouse baixo a nosa dirección no Departamento de Química Analítica Nutrición e Bromatoloxía da Universidade de Santiago de Compostela.

Considerando que constitúe traballo de Tese, autorizan a súa presentación na Comisión do Terceiro Ciclo da Universidade de Santiago de Compostela

Asdo. Pilar Bermejo Barrera

Asdo. Elena María Peña Vázquez



**GLOSARIO**

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AEDT	Ácido etilen diamino tetraacético
AFS	Atomic Fluorescence Spectroscopy
AOT	Sodium bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate
CCD	Charge-coupled device
CMA	Concomitant Metal Analyzer
CMC	Critical Micellar Concentration
CPE	Cloud Point Extraction
CTAB	Cetyl Trimethylammonium Bromide
CV	Coefficiente de variación
DDAB	Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide
DDAB	didodecyldimethylammonium bromide
DDTC	Dietil Ditiocarbamato Sódico
DHP	Dihexadecylphosphate
DMA	Differential Mobility Analyzer
DMAB	Dimethyl amineborane
FIAS	Flow Injection Analysis
FI-VG-IST- ETAAS	Flow Injection Analysis Vapor Generation In Situ Trapping Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
GC-MS	Gas chromatography-mass spectrometry
GFAAS	Grafite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy
HG	Hydride Generation
HRCSAAS	High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICPOES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
LI	Líquido iónico
LOD	Limit of detection
LOQ	Limit of quantification
MALDI/MS	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Mass Spectrometry
MDFFA	Miniature Diffusion Flame Atomizer
MISIS	Multimode Sample Introduction System
MMQT	multiple microflame quartz tube atomizer

## **GLOSARIO**

NIST	National Institute of Standards and Technology
PTFE	Politetrafluoroetileno
QTAAS	Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry
RF	Radio Frequency,
RTIL	Room temperature ionic liquids
SDBS	Sodium Dodecylbenzenesulphonate
SDS	Sodium Dodecyl sulfate
SLS	Sodium Lauryl Sulfate
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SRM	Standard Reference Material
TBAB	Terc-Butylamineborane
TEM	Transmission Electron Microscopy
THB	Tetrahydroborate(III)
UCPC	Ultrafine Condensation Particle Counter
USA	United States of America
VG	Vapor Generation
ZW 3 16	Zwittergent Detergent

## **ÍNDICE GENERAL**



<b>OBJETIVO</b> .....	1
<b>I. INTERÉS DE LA GENERACIÓN DE VAPOR COMO SISTEMA DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRA</b>	
1.1 Generación de vapores metálicos.....	9
1.2 Evidencias de la generación de vapores metálicos.....	11
1.3 Naturaleza de las especies generadas y mecanismos de la reacción.....	11
1.3.1 Mecanismos de reacción: generación de hidruros vs generación de vapor.....	12
1.3.2 Propiedades de las especies volátiles.....	14
1.3.3 Identificación de las especies volátiles.....	15
1.4 Instrumentación.....	16
1.4.1 Generación de los vapores metálicos.....	16
1.4.2 Atomización y determinación de los analitos.....	27
1.5 Parámetros de operación para la generación de vapores metálicos.....	27
1.5.1 Parámetros químicos.....	28
1.5.2 Parámetros físicos.....	30
1.5.3 Evolución en el desarrollo de los métodos de generación de vapor.....	31
1.6 Características analíticas.....	47
1.7 BIBLIOGRAFÍA.....	50
<b>II. OPTIMIZACIÓN DE UN MÉTODO DE GENERACIÓN DE VAPOR PARA LA DETERMINACIÓN MULTIELEMENTAL DE METALES</b>	
1. OBJETIVO.....	61
2. INTRODUCCIÓN.....	62
2.1 Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente.....	62
2.2 Acoplamiento del sistema de generación de vapor al ICPOES.....	64

2.3 Parámetros que afectan a la generación de vapor.....	65
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	66
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	66
3.1.1 Aparatos.....	66
3.1.2 Material .....	67
3.1.3 Reactivos.....	68
3.1.4 Limpieza del material.....	69
3.1.5 Procedimiento experimental.....	69
3.2. RESULTADOS.....	72
3.2.1 Experimentos iniciales.....	72
3.2.2 Desarrollo del método de determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn mediante HG-ICPOES.....	83
3.2.3 Características analíticas.....	108
3.2.4 Ampliación del método: Determinación de Sn.....	110
3.2.5 Estudio de interferencias.....	111
3.3 DISCUSIÓN.....	117
4. CONCLUSIONES.....	123
5. BIBLIOGRAFÍA.....	126
<b>III. DETERMINACIÓN DE METALES EN ACERO</b>	
1. OBJETIVO.....	135
2. INTRODUCCIÓN.....	136
2.1 Determinación de metales en matrices reales empleando generación de vapor.....	136
2.2 Interferencias en la generación de vapor.....	137
2.2.1 Reducción de las interferencias en la generación de vapor . Uso de L-cisteína, tiourea, KI, ácido tartárico, AEDT y la 8 hidroxiquinoleína .....	138
2.3 Tratamiento de las muestras.....	143
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	148

3.1. MATERIALES Y MÉTODOS.....	148
3.1.1 Aparatos .....	148
3.1.2 Material.....	148
3.1.3. Reactivos.....	148
3.1.5. Procedimiento experimental.....	149
3.2. RESULTADOS.....	151
3.2.1 Experimentos preliminares.....	151
3.2.2 Optimización de los factores que afectan en la determinación de los metales por VG: diseño de experimentos.....	163
3.2.3 Ampliación del método: Determinación de Al, Mn, V, y Zr. ....	169
3.2.4 Características analíticas.....	170
4. DISCUSIÓN.....	174
5. CONCLUSIONES.....	176
6. BIBLIOGRAFÍA.....	179
<b>IV. DETERMINACIÓN DE METALES MEDIANTE CVG-HRCSAAS</b>	
1. OBJETIVO.....	189
2. INTRODUCCIÓN.....	190
2.1. CARACTERÍSTICAS ESPECIALES DEL HRCSAAS.....	190
2.1.1 Corrección de fondo.....	192
2.1.2 Aplicaciones.....	193
2.1.3 Generación de vapor empleando como atomizador una celda de cuarzo.....	196
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	198
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	198
3.1.1 Aparatos.....	198
3.1.2 Reactivos.....	199
3.1.3 Procedimiento experimental.....	199
3.2. RESULTADOS.....	202

3.2.1 Experimentos iniciales.....	202
3.2.1 Selección de la temperatura de la celda de cuarzo.....	202
3.2.3 Selección del bucle de reacción.....	204
3.2.4 Selección de las variables que afectan en la determinación.....	205
3.2.5 Optimización de los factores que afectan a la determinación: la concentración de ácido.....	209
3.2.6 Condiciones óptimas.....	211
3.2.7 Características Analíticas.....	211
3.2.8 Corrección de fondo.....	217
4 DISCUSIÓN.....	221
5. CONCLUSIONES.....	224
6 BIBLIOGRAFÍA.....	226
<b>V. SISTEMAS DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRA</b>	
1OBJETIVO.....	235
2 INTRODUCCIÓN.....	236
2.1 Antecedentes.....	236
2.2 Sistemas de generación no acoplados directamente al detector.....	237
2.3 Sistemas de generación de vapor acoplados directamente al detector.....	238
2.4 Sistemas de introducción dual de muestra.....	239
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	246
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	246
3.1.1 Aparatos.....	246
3.1.2 Material.....	246
3.1.3 Reactivos.....	247
3.1.4 Procedimiento experimental.....	247
3.2 RESULTADOS.....	253

3.2.1 Estudio de los sistemas de introducción de muestra. Optimización de los factores que afectan a la generación de las especies volátiles.....	253
3.2.2 Características analíticas.....	266
3.3 DISCUSIÓN.....	269
4 CONCLUSIONES.....	274
5 BIBLIOGRAFÍA.....	277
<b>V. USO DE MODIFICADORES EN LA REACCIÓN DE GENERACIÓN DE VAPOR</b>	
1 OBJETIVO.....	287
2 INTRODUCCIÓN.....	288
2.1. Uso de modificadores como aditivos en la reacción de generación de vapor.....	288
2.2 Agentes complejantes.....	289
2.3 Surfactantes.....	291
2.4 Líquidos iónicos a temperatura ambiente.....	297
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	299
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	299
3.1.1 Aparatos.....	299
3.1.2 Material.....	299
3.1.3 Reactivos.....	299
3.1.4 Procedimiento experimental.....	299
3.2 RESULTADOS.....	301
3.2.1 Experimentos preliminares.....	301
3.2.1 Optimización de los factores que afectan a la generación de las especies volátiles en presencia de los diferentes modificadores.....	304
3.2.2 Características analíticas.....	327
3.3 DISCUSIÓN.....	332

4 CONCLUSIONES.....	337
5. BIBLIOGRAFÍA.....	340
<b>VII. ESTUDIOS PRELIMINARES DE IDENTIFICACIÓN DE ESPECIES VOLÁTILES</b>	
1. OBJETIVO.....	349
2. INTRODUCCIÓN.....	349
2.1 Criotrapado de las especies volátiles.....	349
2.3 Medidas del tamaño de partícula mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	352
3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	352
3.1 Criotrapado de las especies volátiles.....	352
3.2 Determinación de la distribución de partículas en un aerosol.....	356
3.3 Determinación del tamaño de partícula mediante microscopía electrónica de transmisión.....	357
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	358
4.1 Criotrapado y liberación de las especies volátiles.....	358
4.2 Distribución de las partículas generadas en la fase gas: medidas empleando un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).....	360
4.3. Medida de tamaños de partícula mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	363
5. CONCLUSIONES.....	365
6. TRABAJO FUTURO.....	365
7. BIBLIOGRAFÍA.....	366
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>367</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>375</b>

## **OBJETIVO**



## **OBJETIVO**

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es la búsqueda de la mejora de la sensibilidad en la determinación de elementos traza por Técnicas Espectroscópicas Atómicas desarrollando nuevos métodos de generación de vapor como sistemas de introducción de muestra.

Para ello, se estudian todos los parámetros que intervienen en la reacción de generación de las especies volátiles, y en el transporte de las mismas hasta la celda de atomización.

Las especies desarrolladas se determinarán usando como sistema de detección la Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma Acoplado por Inducción (ICPOES) y la Espectroscopía de Absorción Atómica de Alta Resolución con Fuente Continua (HRCSAAS).

Por último se realizará un primer estudio sobre la identificación de las posibles especies generadas.



## **CAPÍTULO 1**

**Interés de la generación de vapor como sistema de introducción de muestra.**



## ÍNDICE

1.1 Generación de vapores metálicos.....	9
1.2 Evidencias de la generación de vapores metálicos.....	11
1.3 Naturaleza de las especies generadas y mecanismos de la reacción ... .....	11
1.3.1 Mecanismos de reacción: generación de hidruros vs generación de vapor.....	12
1.3.2 Propiedades de las especies volátiles.....	14
1.3.3 Identificación de las especies volátiles .....	15
1.4 Instrumentación.....	16
1.4.1 Generación de los vapores metálicos.....	16
1.4.2 Atomización y determinación de los analitos.....	27
1.5 Parámetros de operación para la generación de vapores metálicos.....	27
1.5.1 Parámetros químicos.....	28
1.5.2 Parámetros físicos.....	30
1.5.3 Evolución en el desarrollo de los métodos de generación de vapor.....	31
1.6 Características analíticas.....	47
1.7 BIBLIOGRAFÍA.....	50



### **1.1 Generación de vapores metálicos.**

La generación de vapor es un proceso mediante el cual analitos volátiles o semi-volátiles son generados a partir de precursores no volátiles (normalmente iónicos, metálicos u organometálicos) para que puedan ser transferidos desde una fase condensada a la fase gas.

Durante la última década se investigaron métodos nuevos de generación de vapor, por ejemplo la reducción fotoquímica-alquilación y se realizaron numerosos estudios sobre las técnicas ya existentes como la generación de hidruros y el uso de agentes quelatantes clásicos (carbamatos, cetonas y éteres) para la formación de compuestos volátiles de metales. Por tanto, el número de elementos a los que se puede aplicar esta técnica de introducción de la muestra sigue aumentando.

Los dispositivos de generación de vapor clásicos (compuestos por diferentes piezas: un separador, varias piezas en forma de T, tubos de transferencias ...) han sido simplificados mediante el uso de dispositivos que combinan reactores cámaras de spray y separadores gas-líquido. Con el uso de métodos de atrapado de los gases antes de su detección (p. ej.: atrapado de vapores en la cámara de grafito, extracción en fase sólida...) se consigue una mejora de la relación señal/ruido. Una técnica de recogida y enriquecimiento que todavía no ha sido bien caracterizada es el atrapado de la fase vapor en agua <sup>1</sup>

La generación de hidruros es uno de los métodos de generación de vapores más utilizados. Esta técnica consiste en hacer reaccionar los analitos en medio ácido con una disolución de  $\text{NaBH}_4$  en medio básico para generar especies volátiles que serán determinadas mediante técnicas de espectroscopía atómica. Desde principios de los años 70, la generación de hidruros fue ganando aceptación y se ha convertido en uno de los métodos más utilizados para el análisis de elementos traza en muestras acuosas. La generación de hidruros es uno de los procedimientos de

derivatización más importantes para la determinación de cantidades traza y ultratrazas de arsénico, antimonio, bismuto, selenio, telurio, germanio, estaño y plomo, en combinación con técnicas de espectrometría atómica.

Las ventajas de la técnica de generación de hidruros son:

- a. Alto rendimiento de la reacción.
- b. Gran eficacia en el transporte de las especies volátiles.
- c. Separación de los analitos de matrices complejas.
- d. Gran enriquecimiento de los analitos.
- e. Posibilidad de especiación.
- f. Una efectiva introducción de la muestra utilizando dispositivos de inyección en flujo y de flujo continuo.

Estos beneficios incrementan la eficacia de las técnicas de detección de espectrometría atómica ya que mejoran la sensibilidad y bajan los límites de detección, además de proporcionar una precisión adecuada en las medidas en comparación con la obtenida para la introducción de la muestra por nebulización neumática.

Durante los últimos años la utilización de este método ha sido extendida para incluir In y Tl y algunos metales de transición como Ag, Au, Cd, Cu, Ni; aunque algunos de los productos de reacción formados con  $\text{NaBH}_4$  podrían no ser hidruros. La simplicidad del procedimiento y la posibilidad de llevar a cabo un proceso de derivatización rápido en disolución acuosa hacen que la técnica sea muy útil<sup>2</sup>.

### **1.2 Evidencias de la generación de vapores metálicos.**

Se sabe que la reacción de  $\text{NaBH}_4$  con los analitos en medio ácido ocurre de forma instantánea. La descomposición violenta del agente reductor y la liberación de  $\text{H}_2$  en el sistema de separación provoca que se forme un aerosol que es transportado mediante un gas portador a la fuente de excitación y contribuye a la respuesta de todos los elementos que hay en la mezcla de reacción por igual. En principio, se creía que el transporte de metales durante la generación de hidruros ocurría de esa forma. Para probar la existencia de especies volátiles de los metales de transición, se utilizaron los siguientes métodos:

- a. Dopar las muestras con la misma cantidad de Mg o Ca (elementos que no forman hidruros) que de metales de transición y hacerlos reaccionar con  $\text{NaBH}_4$ . La diferencia entre las señales obtenidas para el Mg o el Ca y las señales obtenidas para los metales de transición muestra que los metales de transición son transportados al detector en forma de especies volátiles<sup>3,4</sup>.
- b. Reemplazar el  $\text{NaBH}_4$  por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y comprobar que no hay señales para los analitos, por lo que el transporte que se produce por nebulización neumática es despreciable<sup>7</sup>.

En la actualidad estas pruebas no se consideran válidas porque es posible que lo que se genere sean nanopartículas<sup>8</sup>.

### **1.3 Naturaleza de las especies generadas y mecanismos de la reacción.**

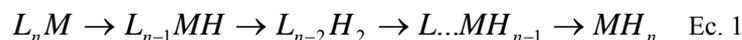
Se desconoce la identidad de la mayoría de las especies volátiles obtenidas en las reacciones de generación de vapores metálicos pero se proponen varias posibilidades. Las especies generadas podrían ser átomos libres o nanopartículas,

ya que la reacción de generación de hidruros se ha utilizado para prepararlas en algunos estudios. También podría tratarse de intermedios neutros moleculares. Por ejemplo, se sabe que CuH es un sólido que puede ser obtenido mediante reacción acuosa de Cu (II) con hipofosfito o NaBH<sub>4</sub> y que han sido obtenidas especies de tipo MH<sub>2</sub>, MH<sub>3</sub> y (H<sub>2</sub>)MH y (H<sub>2</sub>) MH<sub>3</sub> donde M se corresponde con Cu, mediante una reacción en fase gas de hidrógeno con átomos libres de los analitos. En los subapartados siguientes (1.3.1, 1.3.2, 1.3.3 y 1.3.4) se intentará dar una visión general lo que podría ocurrir en el medio de reacción, la identidad de algunas especies volátiles y sus propiedades.

### 1.3.1 Mecanismos de reacción: generación de hidruros vs generación de vapor.

Hace unos años, se creía que la reacción de generación de hidruros se producía siguiendo el mecanismo de “hidrógeno naciente” en el que la especie derivatizante sería hidrógeno atómico que se forma mediante la hidrólisis ácida del borohidruro sódico, y es este hidrógeno el que reacciona con el elemento para formar el hidruro. Estudios más recientes proponen la complejación molecular de hidrógeno con borano, (H<sub>2</sub>)BH<sub>3</sub> como intermedio de hidrólisis del borohidruro sódico(III) y la transferencia directa de hidrógeno desde el boro al átomo de analito mediante un mecanismo concertado a través de intermedios de reacción<sup>9</sup>.

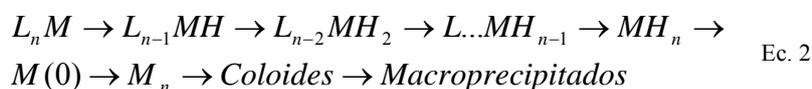
En el caso de los elementos formadores de hidruros clásicos, las especies L<sub>n</sub>M (M= analito y L= H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> o cualquier otro ligando presente en el medio de reacción) son convertidas en hidruros volátiles reemplazando los grupos L por H en la reacción que se muestra a continuación:



En esta reacción tanto los intermedios como los hidruros finales son especies estables.

El mecanismo de generación de vapor de metales nobles y metales de transición es más complejo que el de los elementos formadores de hidruros convencionales. En primer lugar se produce la descomposición de los complejos de boro bajo las condiciones adecuadas y se forman distintas especies de boro. Alguno o varios de estos intermedios que todavía mantienen uno o más enlaces B-H son capaces de realizar el proceso de derivatización.

Los productos volátiles de los metales son especies inestables o transitorias que se producen por interacción de especies de boro, incluyendo  $\text{BH}_4^-$  con especies metálicas iónicas de la disolución,  $[\text{ML}_n]^q$ , donde  $L = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  o cualquier otro ligando presente en el medio de reacción. La estabilidad de los intermedios se encuentra relacionada con la naturaleza de los ligandos presentes en el medio de reacción. Se pueden sintetizar complejos estables hidruro metal con ligandos de campo alto ( $\text{CO}$ , fosfinas, ciclopentadienilo... etc), pero en el caso de los ligandos de campo bajo ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ , halógenos...) se consiguen complejos inestables. Aun así, el tiempo de vida de los complejos podría ser lo suficientemente largo para conducir el proceso de formación de especies volátiles de metales (probablemente neutras) que se observan en estudios recientes sobre generación de vapor. La posibilidad de detectar las especies volátiles está relacionada con la velocidad del paso de transferencia gas-líquido. Si este paso no es lo suficientemente rápido sólo se observarán productos finales estables que secuencialmente incluyen: átomos libres, nanopartículas metálicas, coloides y macro precipitados. El mecanismo podría resumirse en el siguiente esquema.



Además, los intermedios de reacción podrían interaccionar con la superficie húmeda del recipiente que contiene el medio de reacción, por lo que se trata de una reacción mediada por superficie. Por ejemplo en la superficie de cristal están presentes grupos silanol que podrían dar lugar

a: - Si-O-ML<sub>n-1</sub><sup>10</sup>.

### 1.3.2 Propiedades de las especies volátiles

También se han establecido algunas de las propiedades de los productos volátiles y se han clasificado los elementos según sus características.

La solubilidad de especies volátiles de Pd, Rh, Cd, Au y Hg fue determinada realizando medidas mediante ICP-MS<sup>11</sup>. La mezcla de reacción fue transportada hasta una columna que contiene un volumen conocido de agua desionizada por ósmosis inversa. Posteriormente se cuantificó la fracción soluble liberada aplicando una corriente de gas a la fase acuosa. Los valores de concentración obtenidos fueron 11, 3, >800 y 1,7 ng/l para Rh, Pd, Cd y Au respectivamente.

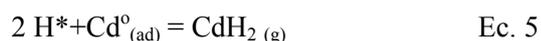
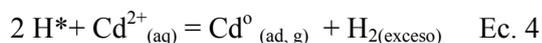
Se estudiaron también las propiedades ácido-base de los compuestos adsorbidos en las superficies y se concluyó que debe tratarse de especies con carga positiva. El efecto memoria que depende del material de las cámaras de spray (vidrio o sulfuro de polifenileno cristalino (Ryton®)) en contacto con el medio de reacción, y la variación de la sensibilidad en función del tipo de ácido permiten clasificar los metales en 3 grupos:

- a. El grupo 1 formado por Cu, Pd, Ag, Au, Pt, Co, Ni, Rh y Tl que son elementos que sufren efecto memoria en la cámara de spray de cristal y su respuesta es casi independiente del tipo de ácido utilizado.
- b. El grupo 2 formado por Ti, Mn, Ir y Zn; estos elementos no presentan efecto memoria aunque dan una mejor señal en la cámara de Ryton y su sensibilidad es independiente del tipo de ácido.

c. El grupo 3 está formado por Cd, In, Hg, Pb que no presentan efecto memoria, presentan una mejor señal en la cámara de spray de cristal y su sensibilidad depende del tipo de ácido utilizado<sup>12</sup>.

### **1.3.3 Identificación de las especies volátiles**

Hasta el año 2009, la identidad de las especies volátiles fue desconocida en los metales nobles y de transición salvo en el caso del Cd, cuyo mecanismo de generación de vapor y especies generadas se muestra a continuación:



Las especies volátiles del Cd son de dos clase: atómicas ( $\text{Cd}^0$ ) y moleculares ( $\text{CdH}_2$ )<sup>13</sup>. Las siglas ad. significan que la reacción 5 se ve favorecida cuando el Cd está adsorbido una superficie, p. ej. unido a los grupos sulfurados de la cámara de spray de Ryton® (sulfuro de polifenileno cristalino).

S. Musil y col.<sup>8</sup> desarrollaron una metodología para la identificación y estudio de especies volátiles de plata. Realizaron dos tipos de experimentos: estudiaron la distribución de partículas del aerosol y midieron las especies producidas en la salida del tubo de transferencia con un microscopio electrónico de transmisión.

La distribución de los tamaños de partícula en el aerosol generado fue determinada empleando un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Conectaron el sistema de generación directamente al equipo. Entre el sistema de generación de vapor y el equipo colocaron un tubo en U sumergido en un baño de hielo que permitió secar las partículas antes de introducirlas en el SMPS. Realizaron las medidas sin neutralizador y con neutralizador. Las señales obtenidas mediante el

SMPS son distribuciones de tamaño de partícula frente a su concentración. La distribución es diferente en ambos casos si se utiliza el neutralizador que si no se utiliza. A partir de las medidas sin neutralizador concluyeron que la Ag se encuentra adherida a partículas, porque el máximo de la distribución aumenta al incrementar la concentración de Ag. El máximo de la distribución se encontró en 40 nm. Al realizar las medidas con el neutralizador el máximo de la distribución se encontró en 120 nm por lo que ese es el tamaño de partículas que más se genera en el sistema de generación de vapor. Confirmaron la presencia de plata adherida a las partículas conectando el SMPS a un espectrofotómetro de absorción atómica con celda de cuarzo.

Además, midieron las especies generadas utilizando un microscopio electrónico de transmisión, recogiendo las partículas a la salida del tubo de transferencia. En este caso, las partículas se encontraron aisladas en clústeres de entorno a 10 nm. La presencia de Ag en esas partículas la confirmaron mediante microanálisis con rayos X.

## **1.4 Instrumentación**

La reacción para generar especies volátiles se lleva a cabo mezclando una disolución acidificada de metales de transición o metales nobles con el agente reductor. La mezcla es introducida en el sistema de separación gas-líquido para promover la separación de los gases y su transporte al detector.

### **1.4.1 Generación de los vapores metálicos**

Hasta el momento para la reacción de generación de vapores metálicos se han utilizado los mismos dispositivos que para la reacción de generación de hidruros: dispositivos de flujo continuo, de inyección en flujo, y sistemas discontinuos modo

baño (“batch”). En la figura 1 se muestra un esquema general de cada tipo de sistema<sup>2</sup>.

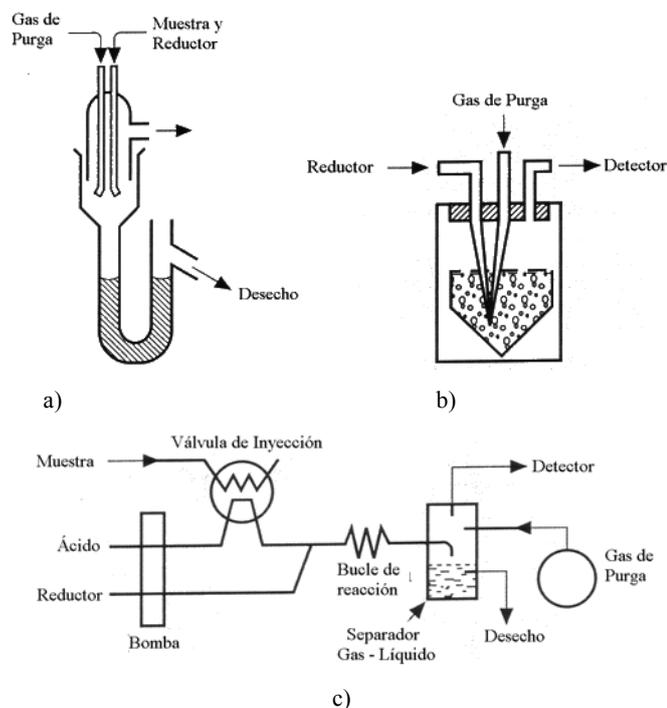


Fig 1: a) Sistema de flujo continuo, b) Sistema discontinuo modo baño y c) Sistema de inyección en flujo.

En algunos sistemas de flujo continuo se han utilizado las cámaras de spray del ICP (Scott de doble paso y ciclónica) como separadores gas líquido; en estos sistemas las especies volátiles son transportadas directamente a la unidad de detección<sup>3-6,10,12,14,15</sup>. Esto evita pérdidas en el transporte, ya que es posible que las especies volátiles generadas sean inestables o que si se trata de nanopartículas puedan depositarse.

También se ha utilizado una pieza en forma de T para generar los vapores que pasan a través de un tubo de teflón a un nebulizador Burgener de camino paralelo modificado unido a una cámara de spray Scott conectada a la antorcha del plasma (Figura 2). El nebulizador tiene dos conductos para introducir Ar; dependiendo del conducto que utilicen puede actuar como un nebulizador normal (generando aerosol) o introducir sólo las especies generadas mediante reacción química. La cámara de spray también ha sido modificada mediante la adición de tres entradas de gas (Figura 3). Un controlador de masa externo regula el flujo de Ar que se introduce a través de cada una; de esta manera examinan la importancia de la eficiencia en el transporte de las especies volátiles.<sup>4,10,12</sup>

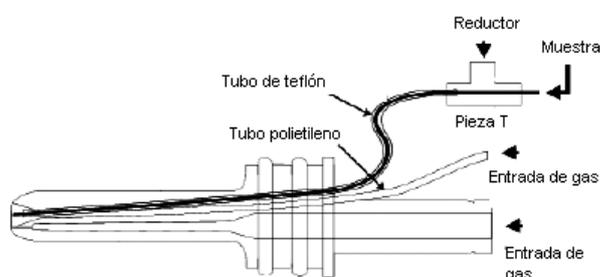


Fig. 2: Nebulizador Burgener modificado.

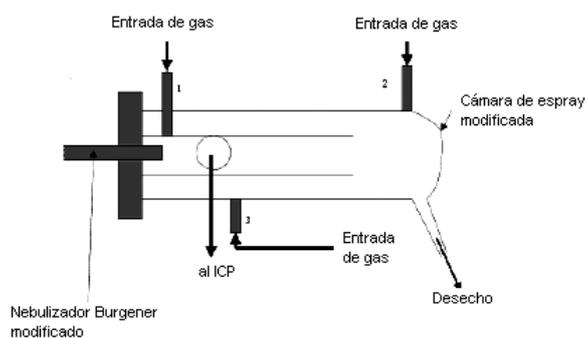
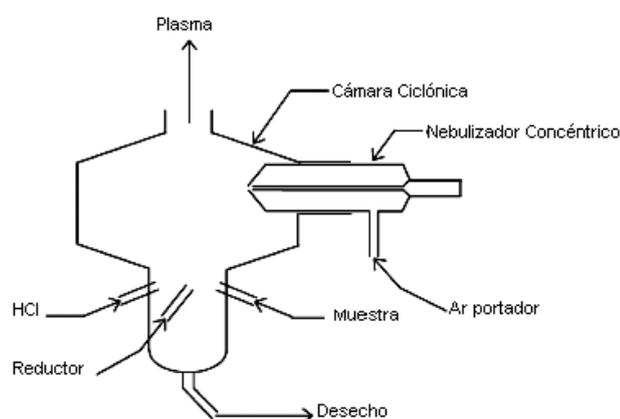


Fig. 3: Cámara de spray modificada.

Otro sistema de generación y separación de las especies volátiles consistió en una cámara de spray ciclónica y un nebulizador concéntrico (Figura 4). Las disoluciones acidificadas de la muestra y la disolución de reductor fueron introducidas en dos tubos separados hasta la parte inferior de la cámara de spray donde se produce la reacción. Las especies volátiles y el exceso de hidrógeno generado fueron arrastradas y transportadas directamente a la antorcha del plasma mediante un flujo de Ar portador introducido por la entrada de Ar del nebulizador (el conducto de entrada de muestra del nebulizador fue bloqueado ya que el nebulizador se utilizó sólo para introducir Ar en la cámara ciclónica)<sup>5,6,14,15</sup>.



*Fig. 4: Cámara ciclónica y nebulizador concéntrico.*

Un sistema especial fue el utilizado por C. Moor y col.<sup>3</sup> que consistió en un nebulizador de flujo cruzado modificado (Figura 5). En este estudio determinaron diversos metales mediante HG-ICPMS. Para conseguir una zona de mezcla bien definida para la reacción insertaron un tubo de teflón en el extremo del nebulizador a través del tubo de introducción de muestra, formando así canales concéntricos para la introducción de la muestra y del  $\text{NaBH}_4$ . El volumen de la zona de mezcla fue de  $1,6 \mu\text{L}$ . Añadieron una segunda entrada de gas para poder optimizar el gas

del nebulizador de forma independiente del gas total que entra en el plasma. Controlaron el flujo de Ar en el nebulizador mediante un dispositivo externo.

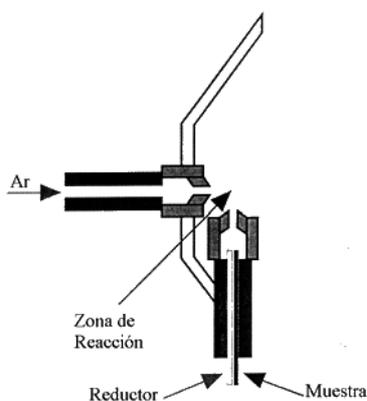


Fig. 5: Nebulizador de flujo cruzado modificado<sup>1</sup>

Otro sistema de flujo continuo es el utilizado por D. Xu-Chuan y col.<sup>16</sup> (Figura 6). En este estudio determinaron Au, Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Sn y Zn mediante VG-ICPOES y VG-ICPMS por reacción con  $\text{NaBH}_4$ . Utilizaron un separador gas líquido fabricado en el laboratorio que se muestra en la figura 6. La muestra y el reductor son arrastrados al separador gas-líquido a través de dos tubos de cristal. Los reactivos se encuentran al llegar al extremo de los tubos y caen al fondo del recipiente. El flujo de Ar fue introducido en el generador a través de la parte inferior de cristal poroso y produciendo burbujas que promueven tanto la mezcla de los reactivos como una gran área de interfase que mejora la salida de los hidruros de la disolución. Para incrementar el flujo de gas portador total se introdujo otro flujo de Ar por la parte superior del separador.

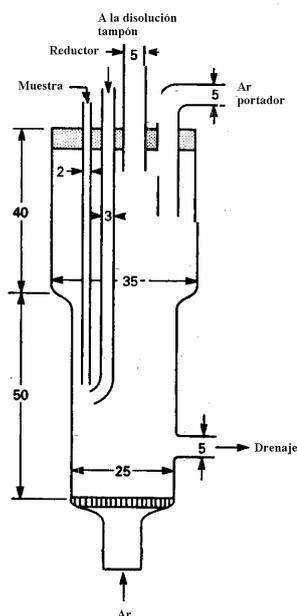


Fig. 6: Generador de hidruros<sup>17</sup>.

T Matousek y col.<sup>8,18-20</sup> determinaron Ag mediante ICPOES y MDFA (miniature diffusion flame atomizer) AAS utilizando un sistema de flujo continuo (figura 7). El sistema está compuesto por tres capilares concéntricos; dos de los cuales son inertes (de sílice desactivada fundida y con un diámetro interno 0,25 y 0,35 mm) y por ellos circulan la muestra y el reductor. El tercer capilar fue fabricado de politetrafluoroetileno. Tiene un diámetro interno de 1 mm y sirve para introducir el gas de purga. Los tres capilares fueron introducidos en un separador gas líquido comercial. En algunas ocasiones se utilizó un separador gas-líquido hidrostático que permitió mantener un nivel de líquido estable y añadir otra entrada para el reductor. Cuando la detección se realizó con un ICPOES las especies volátiles fueron arrastradas a la cámara de spray. Se formaron grandes gotas con alto contenido en Na en la interfase entre el sistema de generación de vapor y el plasma. Resolvieron el problema utilizando una cámara de spray de doble paso en

miniatura que permitió eliminar el líquido condensado tanto en la cámara como en el tubo de transferencia sin que se degradase la sensibilidad. Para ello colocaron un filtro de papel en la conexión entre el separador gas líquido y la cámara de spray, de forma que el líquido moja el papel y es expulsado fuera de la cámara de spray.

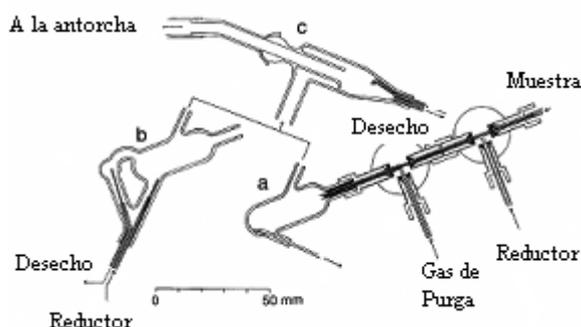


Fig. 7: a) Separador gas-líquido comercial, b) Separador gas-líquido hidrostático y c) Cámara de spray.

P. Smichowski y col.<sup>21-23</sup> determinaron Ni y Zn mediante VG-ICP-OES. Utilizaron un sistema de flujo continuo y un separador gas-líquido en U (figura 8). Los flujos de muestra y reductor fueron de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . Para evitar la formación de espuma y poder conectar el separador gas-líquido directamente a la antorcha introdujeron perlas de vidrio en la parte inferior del separador. De esa manera consiguieron que la línea de transporte fuese más corta (0,45 m) y evitaron pérdidas.

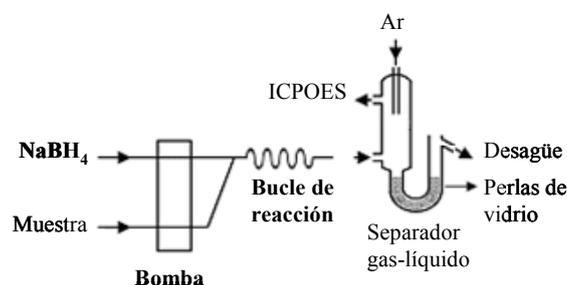


Fig. 8: Sistema de generación de especies volátiles.

S. Xu y col.<sup>24</sup> determinaron Cu mediante HG-ICPOES. Utilizaron un separador gas-líquido de cristal (60 mm de largo y 20 mm de d. i.) que fue construido en el laboratorio. En él se realiza una primera separación de las especies gaseosas. Además, colocaron en tándem a la primera unidad una segunda unidad más pequeña (20 mm de longitud y 10 mm de d. i.) que evita la formación de aerosol. La longitud óptima del tubo de PTFE utilizado para transferir el vapor generado al ICP-OES fue de 20 cm, el diámetro interno del tubo fue de 1 mm.

También se han empleado *sistemas discontinuos modo baño* (“batch”) para la generación y separación de las especies volátiles. Un sistema de este tipo es el propuesto por A. S. Luna y col.<sup>7</sup> que generaron especies volátiles de Ag, Au, Cu y Zn en un sistema discontinuo modo baño (Figura 9). Los analitos fueron determinados mediante GF-AAS. La disolución reductora (30  $\mu$ L) fue transportada utilizando una bomba peristáltica hasta el separador gas-líquido por la entrada lateral. La muestra (con un volumen de 10-20  $\mu$ L) fue inyectada directamente sobre el separador utilizando una micropipeta. El gas portador entró en la celda de reacción por la parte inferior.

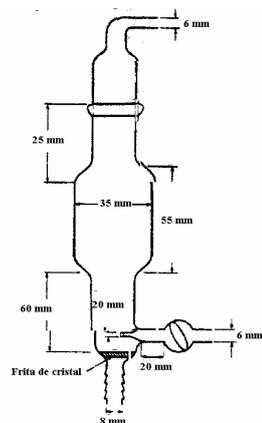


Fig. 9: Celda de generación de hidruros<sup>25</sup>.

Utilizaron dos bombas peristálticas: una para introducir  $\text{NaBH}_4$  en el bucle de  $30 \mu\text{L}$  durante el paso de llenado, y otra para proporcionar aire que arrastró el reductor a la celda de reacción durante la inyección (Figura 10).

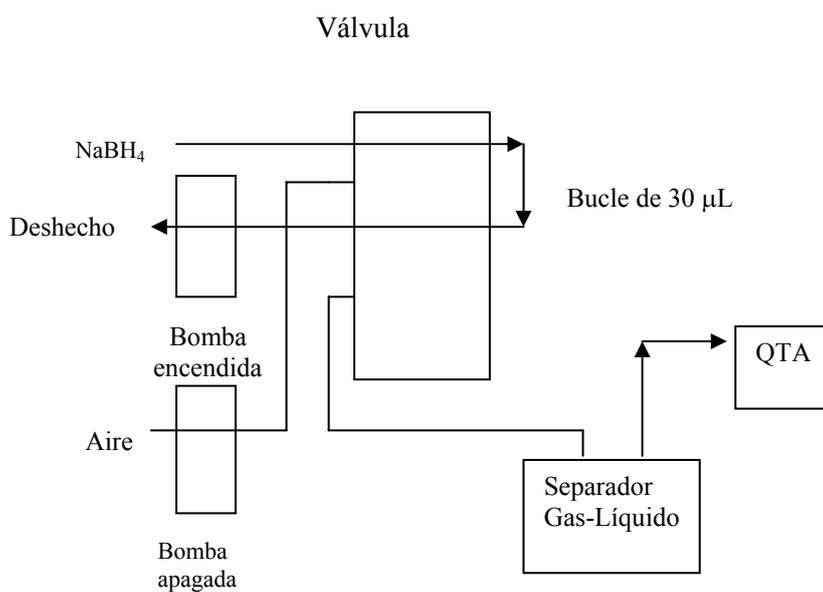


Fig. 10: Sistema de generación de especies volátiles.

La longitud y diámetro del tubo de transporte del analito desde el separador gas líquido al atomizador también afectó a la eficiencia del proceso. Decidieron utilizar para todos los experimentos un tubo de PTFE de diámetro interno de 1,64 mm y longitud 23,4 cm.

Los *sistemas de inyección en flujo* fueron menos utilizados inicialmente aunque presentan varias ventajas con respecto a los anteriores: una mayor velocidad de introducción de muestras, un incremento de la precisión, menor tiempo de residencia de la muestra en el sistema y un tiempo de inyección preciso que suprime reacciones laterales<sup>2</sup>.

El sistema de inyección en flujo que se muestra a continuación, fue utilizado para determinar Au mediante GFAAS. Para reducir el volumen muerto y desgasificar mejor la disolución se llenó el separador gas-líquido utilizado con perlas de cristal. Las especies volátiles son generadas en un reactor (longitud óptima 15cm, d.i. 0,7 mm) y transportadas a un separador gas-líquido fabricado en el laboratorio. Desde el separador gas-líquido son transferidas mediante un tubo de PTFE de 30 cm al plasma o al tubo de grafito. El flujo de Ar del nebulizador fue de 1 L/min. Para mejorar la precisión y la sensibilidad acondicionaron el separador gas-líquido haciendo pasar dietilditiocarbamato sódico (DDTC)<sup>26</sup>.

Otro sistema FIAS<sup>27</sup> con el mismo separador gas líquido descrito en el artículo anterior y una longitud para el tubo de transferencia de 30 cm fue utilizado posteriormente para determinar Au mediante ICPOES y GFAAS. El esquema del sistema de generación de vapor se muestra a continuación (Figura 11):

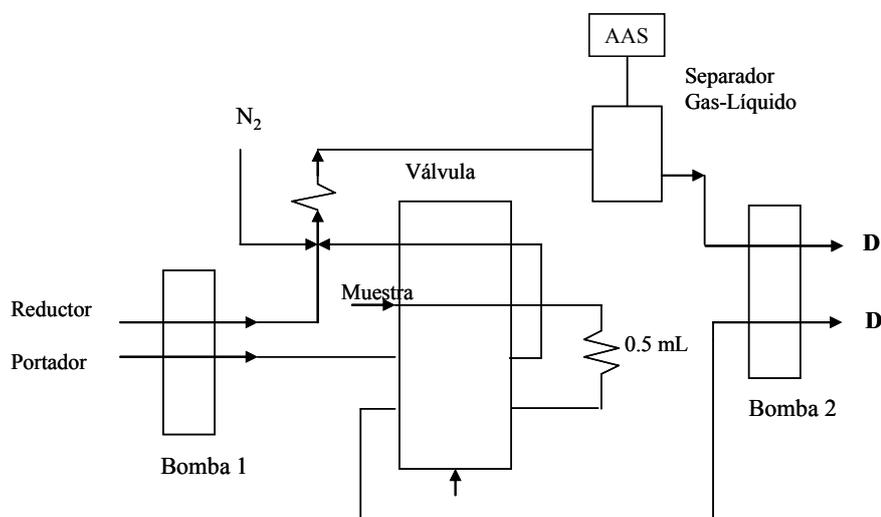


Fig. 11: Sistema de inyección en flujo (D= desecho).

El programa de inyección en flujo constó de 4 etapas:

- En la primera etapa se enjuagó el bucle de 500 $\mu$ L con la muestra.
- En la segunda etapa se rellenó el bucle y la muestra que sobra se desecha.
- En la tercera etapa la muestra que se encuentra en el bucle fue arrastrada por la disolución portadora hasta el bucle de reacción donde al mismo tiempo se introdujo la mezcla de reacción generada que es transportada por un flujo de N<sub>2</sub> al separador gas-líquido, en el separador gas-líquido los vapores generados pasan al detector y la fracción líquida se desecha.
- En la cuarta etapa los restos líquidos fueron desechados y se introdujo una nueva muestra.

A partir del año 2008 en casi todas las nuevas referencias se emplean sistemas de inyección en flujo:

C. Zhang y col <sup>28-30</sup> determinaron Au, Ag, Cu y Ni mediante generación de vapor y fluorescencia atómica. Su sistema de generación de vapor fue un sistema

de inyección en flujo que incluía dos bombas peristálticas; una de ellas para impulsar la muestra y la otra el reductor y el portador. El bucle de muestra fue de 500  $\mu$ L y los flujos de portador y reductor de 7 ml/min. Fue necesario utilizar flujos altos de muestra porque al utilizar flujos bajos tuvieron pérdidas por condensación. Después de la válvula de inyección había una T en la que se mezcló la muestra o el portador, el reductor y el flujo de Ar adecuado para cada elemento. El vapor del analito y el hidrógeno que se libera en la reacción fueron conducidos a un atomizador de cuarzo mediante un flujo de Ar controlado por un rotámetro. La mezcla de gases generó una llama por combustión espontánea en la que fueron atomizados los analitos. La llama se mantuvo sin la necesidad de un flujo adicional de hidrógeno.

#### **1.4.2 Atomización y determinación de los analitos**

Las especies volátiles generadas en cualquiera de los dispositivos anteriores, pueden ser determinadas mediante diferentes técnicas de espectroscopia atómica que incluyen la Espectroscopia de Absorción Atómica con Cámara de Grafito (GF-AAS), Espectroscopia de Absorción Atómica con Celda de Cuarzo y Microllama de Difusión (MFDQT-AAS), Espectroscopia de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS), Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y por Fluorescencia Atómica (AFS).

#### **1.5 Parámetros de operación para la generación de vapores metálicos.**

La efectividad del proceso de generación de vapores metálicos depende tanto de la naturaleza del substrato que contiene al analito como de la naturaleza de las especies de borohidruro. Se requiere una optimización cuidadosa de las

condiciones experimentales: pH, tipo de ácido o disolución tampón, así como la concentración de borohidruro sódico utilizada<sup>9</sup>. Además, se han utilizado aditivos para modificar las características del medio de reacción y mejorar la eficiencia, selectividad y controlar las interferencias. Los parámetros que afectan a la generación de vapor se pueden clasificar en parámetros químicos y físicos<sup>2</sup>.

### 1.5.1 Parámetros químicos

Los parámetros químicos que influyen en la generación de vapor son: la acidez de las muestras, la concentración de reductor, la temperatura y la presencia y concentración de aditivos como surfactantes o agentes quelatantes.

La *concentración y el tipo de ácido* tienen mucha influencia sobre la reacción. En general la concentración de ácido empleada se encuentra entre 0.1 y 2M. Los ácidos más utilizados son HCl y HNO<sub>3</sub> y se prefieren a los ácidos orgánicos que en general no ofrecen ventajas.

La *concentración de reductor* habitual se encuentra en un rango entre 0,1% (m/v) y un 2,4 % (m/v). Para la estabilización del reductor se utiliza principalmente NaOH en un rango entre 0,004% (m/v) y 2% (m/v). Se ha observado que un incremento en la concentración de reductor genera un incremento en la respuesta de los analitos; sin embargo cuando se incrementa la generación de hidrógeno esto suele producir un comportamiento inestable del atomizador, la fuente de excitación o una peor separación gas líquido.

La *adición de reactivos* que incrementan el rendimiento de la reacción como es el caso de los surfactantes, líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL), agentes quelatantes y catalizadores (Co y Ni):

Un *surfactante* es una sustancia que disminuye la tensión superficial del medio en que se encuentra disuelta, y/o la tensión superficial con otras fases. Un surfactante en agua da lugar a la formación de distintos agregados: vesículas ( las vesículas tienen un gran potencial analítico para mejorar la generación de vapor

frío (Hg y Cd) y la generación de hidruros (As, Se, Pb)); micelas (una aplicación analítica de las micelas es la extracción en punto de nube (CPE) que ofrece un alto factor de enriquecimiento para iones metálicos y fue utilizada para determinar Hg en agua); emulsiones y microemulsiones (este método fue utilizado para determinar Hg en muestras de aceite de huevos de pescado). El tipo de agregado depende de la concentración, la estructura molecular y de las condiciones experimentales en las que se encuentra el surfactante<sup>31</sup>.

Los *líquidos iónicos* son fluidos que consisten en la combinación de cationes orgánicos y aniones que pueden ser líquidos a temperatura ambiente. Los líquidos iónicos más estudiados contienen los siguientes cationes 1-alkil-3-metilimidazolio, N-alkilpiridinio, tetraalkilamonio o tetraalkilfosfonio. Los aniones más comunes pueden ser orgánicos o inorgánicos e incluyen hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, trifluorometilsulfonato, bis trifluorometil sulfonilamida, trifluoroetanoato, acetato, nitrato y haluros. Las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos dependen de la naturaleza y tamaño tanto del anión como del catión que los constituyen. Algunas de sus propiedades son: baja presión de vapor, buena estabilidad térmica, viscosidad variable, son miscibles en agua y disolventes orgánicos y funcionan bien como extractantes de compuestos orgánicos e iones metálicos.<sup>32</sup>

También se han utilizado *agentes complejantes* como es el caso del DDTC, la ortofenantrolina o la 8-hidroxiquinoleína. H. Sun y R. Suo<sup>33</sup> proponen que la 8-hidroxiquinoleína podría alterar propiedades como la tensión superficial de la disolución o favorecer la formación de complejos con enlaces  $\pi$  que reaccionan con el reductor o complejos con los metales.

*Catalizadores metálicos*: El Co así como el Fe y el Ni, cuando reaccionan con  $\text{NaBH}_4$  forman boruros metálicos, también llamados catalizadores marrones, que aceleran la reacción de generación de vapor. Los resultados experimentales

muestran que el ion Co incrementa las señales de Cd y Zn en presencia de o-fenantrolina u 8-hidroxiquinoleína<sup>33</sup>.

### 1.5.2 Parámetros físicos

Los parámetros físicos que influyen en la generación de vapor de metales nobles y metales de transición se encuentran en los siguientes rangos y son: temperatura (10 °C - 100 °C), flujo de muestra (0,8 mL/min-7,4 mL/min), flujo de gas portador (0,021 L/min-0,631 L/min), el flujo de reductor (0,75 mL/min-4,8 mL/min), las dimensiones del tubo que transfiere la muestra del separador gas-líquido al ICP ( 10 cm-50cm), las dimensiones del bucle de reacción, el volumen de muestra y la relación entre el flujo de muestra y el flujo de reductor (entre 0,8 y 2 , normalmente 1)<sup>2</sup> y la naturaleza del separador gas-líquido.

### **1.5.3 Evolución en el desarrollo de los métodos de generación de vapor.**

Las publicaciones de generación de vapor de metales nobles y de transición pueden clasificarse de varias formas. Una de ellas es dividirlos en *estudios multielementales* en los que se trabaja la generación de vapor de varios elementos, en muchos casos en condiciones de compromiso; y *estudios unielementales* en los que los autores se centran en un único metal y sus condiciones óptimas de generación de especies volátiles.

En los primeros *estudios multielementales* simplemente se observaron las especies volátiles metálicas en las condiciones de determinación de elementos que forman hidruros. Así C. Moor y col.<sup>3</sup> determinaron diversos metales mediante HG-ICP-MS utilizando un nebulizador de flujo cruzado en las condiciones óptima para el Se.

Fue necesario establecer las mejores condiciones para la generación de las especies volátiles de distintos elementos y las mejores condiciones para su transporte y su atomización. A. S. Luna y col.<sup>7</sup> generaron especies volátiles de Ag, Au, Cu y Zn a temperatura ambiente mezclando disoluciones acidificadas de los analitos con NaBH<sub>4</sub> y optimizaron sus concentraciones de ácido, reductor; así como la eficacia en el transporte de los analitos y la atomización empleando QTAAS.

El rendimiento de la generación de las especies volátiles debe ser lo más alto posible para que el proceso tenga sentido desde el punto de vista analítico. En la eficacia del proceso influyen tanto la eficacia en el transporte como el rendimiento de la reacción. Cuando no se utilizan modificadores en el medio de reacción la eficacia del proceso depende sólo del separador gas-líquido utilizado. Dos sistemas de generación de especies volátiles que fueron especialmente eficaces fueron los desarrollados por P. Pohl y col.<sup>14</sup> y I. Brindle y col.<sup>16</sup>:

P. Pohl y col.<sup>14</sup> determinaron Au, Pd, Pt mediante HG-ICPOES utilizando un separador gas líquido que consistió en una cámara ciclónica modificada (

concomitat metal analyzer) . En un trabajo posterior los mismos autores estudiaron las características analíticas del método<sup>15</sup>. También determinaron Os, Rh y Ru mediante HG-ICP-OES <sup>6</sup> aunque en este caso los límites de detección obtenidos mediante generación de vapor fueron un orden de magnitud mayores que los que se obtienen al introducir la muestra mediante nebulización neumática.

Brindle y col.<sup>16</sup> utilizaron un separador con frita de vidrio y determinaron Au, Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Sn y Zn por reacción con NaBH<sub>4</sub> mediante VG-ICPOES y VG-ICPMS. consiguiendo un método robusto y sensible.

Ambos autores coinciden en que aunque se produce un incremento en las pendientes con respecto a las que se obtienen utilizando nebulización convencional, los límites de detección no son tan bajos como cabría esperar. Esto podría deberse a que las desviaciones de los datos cuando se utiliza generación de vapor son en general superiores a las que se obtienen cuando se utiliza nebulización convencional. Esto se ve agravado por el hecho de que se comparan sistemas diseñados en el propio laboratorio para la generación de vapor con sistemas comerciales de introducción de muestra por nebulización.

Otra alternativa para mejorar la eficacia del proceso es el uso de diferentes modificadores como la 8-hidroxiquinoleína o los líquidos iónicos:

H. Sun y R. Suo<sup>33</sup> determinaron Cd y Zn de forma simultánea mediante AFS. Evaluaron la utilización de distintos agentes complejantes como la o-fenantrolina, la 8-hidroxiquinoleína, el ferrón, la tiourea, el AEDT, el ácido ascórbico y la L-cisteína y surfactantes como el CTAB. Los mejores resultados fueron los obtenidos utilizando 8-hidroxiquinoleína y Co como catalizador de la reacción.

C. Zhang y col.<sup>28</sup> determinaron Cu, Au y Ag. mediante generación de vapor y fluorescencia atómica utilizando un líquido iónico como modificador de matriz, el [N bupy][BF<sub>4</sub>] .

La evolución en los métodos multielementales de generación de vapor puede seguirse en la tabla 1, primero la aparición de las especies volátiles y posteriormente

se empezó a estimar los valores de parámetros influyentes como la acidez, el tipo de ácido y la concentración de reductor. Por último, para incrementar el rendimiento de la reacción se empezaron utilizar diferentes modificadores.

Tabla 1: Desarrollo de métodos multielementales de generación de vapor de metales nobles y de transición.

Referencia	Análitos y técnica de detección.	Parámetros	Sensibilidad y LODs	Características de las especies volátiles
Christoph Moor y col. (2000)	Cu, Rh, Pd, Ag, In, Au, Hg, Tl, Pb y Se ICPMS	<b>Acidez</b> *[HCl] = 1M, <b>Concentración de reductor</b> *[NaBH <sub>4</sub> ] = 1% (m/v) en NaOH 0,1% (m/v).	Miden metales nobles y de transición en las *condiciones óptimas para la determinación de Se.	
A. S. Luna y col. <sup>7</sup> (2000)	Ag, Au, Cu y Zn QTAAS	<b>Acidez</b> Au, Cd y Cu : HCl 0,6 M Ag y Zn: HCl 1,2 M <b>Concentración de reductor:</b> [NaBH <sub>4</sub> ] = 1% para Ag, Au, Cu y Zn. [NaBH <sub>4</sub> ] = 0,75% para Cd	La sensibilidad fue baja: con límites de detección entre 3,3 mg/L (Ag) y 0,2 mg/L (Cu)	Añaden aire al flujo de Ar de arrastre y consideran que el hecho de que halla un T <sup>o</sup> óptima de atomización para los diferentes analitos podría ser indicativo de la existencia de especies moleculares. Estudiaron las pérdidas de analito por adsorción en los sitios activos de la superficie del tubo transporte.: doblaron el diámetro interno del tubo y se produjo una disminución de la señal de la Ag de 2,24 veces, doblaron su longitud y se produjo una disminución de la señal de 7,8 veces .

Tabla 1 (Continuación)

Referencia	Analito y técnica de detección.	Parámetros	Sensibilidad y LODs
I. Brindle y col. 16(2002)	Au, Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Sn y Zn VG-ICPOES y VG-ICMS	<b>Acidez:</b> Ag, Cu y Au: HNO <sub>3</sub> entre 0,6 y 1M. Cd, Co, Ni y Zn: HNO <sub>3</sub> 0,3 M Cd, Co, Zn y Ni : HCl 0,2M. Ag, Cu y Au: HCl 0,6 M. <b>Reductor</b> [NaBH <sub>4</sub> ] = 1% (m/v) en 0,05% (m/v) de NaOH.	La sensibilidad fue muy superior a la obtenida mediante nebulización neumática para todos los elementos exceptuando al Zn (sólo es el doble en este caso). Los LODs de Ag, Au, Cd y Cu son mejores que los que se obtienen utilizando nebulización neumática, pero no tan bajos como la mejora en la sensibilidad hace suponer. Los LODs para Co, Ni, Zn son similares a los que se obtienen utilizando un nebulizador de flujo cruzado.
P. Pohl y col. 14(2001)	Au, Pd, Pt VG ICPOES	<b>Acidez</b> HCl 2M <b>Reductor</b> [NaBH <sub>4</sub> ] = 1% (m/v) en 0,05% (m/v) de NaOH.	Obtuvieron un incremento de la señal en comparación con la obtenida mediante nebulización neumática de 2,3, 2,0 y 1,1 para Au, Pd y Pt.
P. Pohl y col. 15(2003)			Los límites de detección obtenidos fueron 1,3, 1,5 y 16 ng/mL para Au, Pd y Pt superiores a los que se obtuvieron mediante nebulización: 6,4, 21 y 25 ng/mL.
P. Pohl y col. 6(2002)	Ir, Os, Rh y Ru VG ICPOES	<b>Acidez</b> Rh y Ru: HNO <sub>3</sub> 0,5 M <b>Reductor</b> [NaBH <sub>4</sub> ] = 1% (m/v) en 0,05% (m/v) de NaOH.	No se optimizó el método para el Os porque su intensidad de emisión fue un orden de magnitud inferior a la que se obtiene empleando nebulización neumática. Para el Ir apenas consiguieron señales.  Los límites de detección para Rh y Os fueron un orden de magnitud mayores que los que se obtienen al introducir la muestra mediante nebulización

Tabla 1 (Continuación)

Referencia	Análito y técnica de detección.	Parámetros	Sensibilidad y LODs
H. Sun y col. <sup>33</sup> (2004)	Zn y Cd AFS	<b>Acidez</b> 0,37 M HCl <b>Reductor</b> 2% (m/v) KBH <sub>4</sub> <b>Modificadores.</b> 8-hidroxiquinoleína 3mg/L, Co 0,8 mg/L	Los límites de detección fueron bajos: 0,01 µg/L para Cd y 2 µg/L para Zn.  El incremento de sensibilidad podría deberse a: que el agente complejante varíe la viscosidad y la tensión superficial de la disolución o que forme complejos con enlaces π con los elementos que forman las especie volátiles. Además, el Co podría formar un boruro metálico que podría actuar como catalizador en el proceso de hidrogenación.
C. Zhang y col. (2008) <sup>28</sup>	Cu, Au y Ag AFS	<b>Acidez</b> 0,37 M HCl <b>Reductor</b> 2% (m/v) KBH <sub>4</sub> <b>Modificadores.</b> [N bupy][BF <sub>4</sub> ]: -2,5 mg/mL para Cu (II) -entre 2,5 y 3,5 mg/mL para Ag (I) -2,5 mg/mL para Au (III)	Los límites de detección obtenidos fueron 19, 15 y 6,3 µg/L para Cu, Ag y Au respectivamente, y una eficacia de la generación de vapor igual o superior a la que se consigue con otros modificadores.

Además del desarrollo de métodos analíticos para determinación de metales cuyo objetivo fue conseguir la mayor eficacia en la introducción de las muestras posible, también se analizaron las propiedades de las especies volátiles y se describieron varios posibles mecanismos de reacción. Y. L. Feng y col.<sup>4,10,12</sup> realizaron un estudio exhaustivo de la reacción de generación de vapor de metales nobles y de transición. Generaron especies volátiles de Pt, Co, Ag, Cu, Rh, Pd, Au, Ni, Ir, Ti, y Mn por reacción con NaBH<sub>4</sub>. Primero optimizaron la concentración y tipo de ácido para cada uno de los metales<sup>4</sup>. En un trabajo posterior los mismos autores<sup>12</sup> investigaron el efecto de las siguientes variables: el material del que está construida la cámara de spray (vidrio o Ryton®), la acidez, la concentración de reductor, el flujo de Ar, el tiempo de mezcla, la estabilidad de las especies volátiles y la geometría de la cámara de spray. Esto les permitió clasificar las especies volátiles en diferentes grupos y subgrupos y posteriormente plantear un mecanismo de reacción para ellas<sup>10</sup>. Sus resultados se encuentran resumidos en las tablas 4 y 5:

Tabla 2: Estudio del mecanismo de la generación de vapor y las propiedades de las especies volátiles formadas.

Referencia	Análito y técnica de detección	Parámetros	Características de las especies volátiles
Yong-Lai Feng y col <sup>4</sup> (2001)	Pt, Co, Ag, Cu, Rh, Pd, Au, Ni, Ir, In, Ti, Mn y Zn	<b>Acidez:</b> Cu, Ti y Zn: HCl 0,25 M Pd y Ag: HNO <sub>3</sub> 0,5 M	Optimizan la acidez y obtienen valores distintos dependiendo del elemento.
Yong-Lai col <sup>10</sup> (2003)	ICP MS	Au: HNO <sub>3</sub> 1,0 M Pt y Rh: HCl 0,5M Co, In, Ir, Hg, Mn, Ti y Cd: HCl 0,1 M Ni: HNO <sub>3</sub> 0,05 M Rh: HCl 0,5M Pb: HCl 0,01M  <b>Concentración de reductor:</b> NaBH <sub>4</sub> 1% (m/v) en NaOH 0,001%	Estudian el efecto de las <b>propiedades físico químicas de las superficies</b> de vidrio (con enlaces Si-O) y Ryton® (con enlaces C-SH) en contacto con el medio de generación. Separan los elementos en grupos: <b>El grupo 1:</b> Cu, Pd, Ag, Au, Pt, Co, Ni, Rh y Ti, sufren efecto memoria en la cámara de spray de cristal y su respuesta es independiente del tipo de ácido. <b>El grupo 2:</b> Ti, Mn, Ir y Zn, estos elementos no presentan efecto memoria, dan una mejor señal en la cámara de Ryton y su sensibilidad es independiente del tipo de ácido. <b>El grupo 3</b> está formado por Cd, In, Hg, Pb que no presentan efecto memoria, presentan una mejor señal en la cámara de spray de cristal y su sensibilidad depende del tipo de ácido utilizado.  Estudian también la <b>estabilidad de las especies volátiles</b> dirigiendo la salida del nebulizador hacia una columna de agua acidificada desionizada mediante ósmosis inversa. Más del 99% del analito parece descomponerse lo cual pone de manifiesto la inestabilidad de estas especies. También determinaron el efecto de la <b>posición de la cámara de spray:</b> la sensibilidad se incrementó al colocar la cámara de spray en posición vertical

Tabla 2 (Continuación)

Referencia	Analito y técnica de detección	Parámetros	Características de las especies volátiles
Y. Feng, y col. (2005) <sup>12</sup>		<p><b>Acidez:</b>                      Cu, Ti y Zn: HCl 0,25 M                      Pd y Ag: HNO<sub>3</sub> 0,5 M                      Au: HNO<sub>3</sub> 1,0 M                      Pt y Rh: HCl 0,5M                      Co, In, Ir, Hg, Mn, Tl y Cd: HCl 0,1 M                      Ni: HNO<sub>3</sub> 0,05 M                      Rh: HCl 0,5M                      Pb: HCl 0,01M</p> <p><b>Concentración de reductor:</b>                      NaBH<sub>4</sub> 1% (m/v) en NaOH 0,001% (m/v)</p> <p><b>Modificador :</b>                      Triton X-100<sup>TM</sup> en la muestra 0,05% y el agente antiespumante B 0,01% a la disolución de reductor.</p>	<p>Estudian el efecto del surfactante Triton X-100<sup>TM</sup>. El surfactante produce un incremento de todas las señales menos la de Cd, Pd y Sb., su efecto podría deberse a la interacción con los intermedios de reacción o a que reduzca la tensión superficial promoviendo la liberación de gas.</p> <p>El mecanismo consta de dos reacciones que contribuyen a la formación de especies volátiles:                      Una primera reacción entre los complejos acuosos del analito (MLn) y las especies del borohidruro (BH<sub>4</sub><sup>-</sup> y sus productos de hidrólisis).                      La segunda reacción se produce entre los intermedios de reacción (formados en su mayoría en la primera reacción y que son quimioabsorbidos por los sitios activos de la superficie) y las especies del borohidruro.</p>

Existen también *estudios individuales para determinados metales*.

Cuando se trabaja con varios elementos al mismo tiempo es necesario adoptar condiciones de compromiso. En generación de vapor casi a cada metal le corresponde una acidez óptima<sup>12</sup> por ello, algunos autores centraron su trabajo en un único elemento. En la tabla 3 se hace un breve resumen de aquellos trabajos en los que se consiguen los mejores resultados para cada metal. En general, el control del medio de reacción fue fundamental y para ello se utilizaron ácidos orgánicos<sup>24,34</sup>, tampones<sup>27</sup> y diferentes modificadores<sup>24,27,30,35,34</sup>. Así, se utilizó DDTC para la determinación de Au<sup>27</sup> y Cu<sup>24</sup>, CTAB para la determinación de Zn<sup>35</sup>, un líquido iónico y DDTC para la determinación de Ni<sup>30</sup> y ortofenantrolina para la determinación de Cu<sup>34</sup>. En la determinación de Cu<sup>24,34</sup> hay que destacar el uso de ácidos orgánicos. En la determinación de Ni, J. Marrero y col.<sup>22</sup> utilizaron un procedimiento diferente: sumergieron el bucle de reacción en un baño de agua a 80 °C, mejorando así la eficacia de la reacción.

Tabla 3: Desarrollo de métodos de generación de vapor para distintos elementos.

Referencia	Analito y técnica de detección.	Parámetros	Sensibilidad y LODs	Características de las especies volátiles
J. Marrero y col. <sup>22</sup> (2002)	Ni ICPOES	<b>Acidez</b> 0,3 M HCl <b>Reductor</b> 1% (m/v) en 0,1% de NaOH	Estudiaron las características analíticas del método y obtuvieron un LOD=1,8 ng/mL que disminuyó a 1,1 ng/mL introduciendo el bucle de reacción en un baño de agua a 80°C. El límite de detección que el que se obtiene mediante nebulización que fue 10 ng/mL.	Estudian la cinética del proceso y obtienen que el tiempo de vida medio del compuesto formado es $T_{1/2} = 0,99 \text{ s}^{-1}$
H. Sun y col <sup>25</sup> (2002)	Zn AFS	<b>Acidez</b> HCl 0,35 mol/L <b>Reductor</b> KBH <sub>4</sub> 2% (m/v) <b>Modificador</b> CTAB de $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L,	El uso de CTAB mejoró el LOD para el Zn de 3,9 ng/L (en medio acuoso) a 1,8 ng/L e incrementó la precisión ( $RSD_{aq} = 2,3\%$ , $RSD_{CTAB} = 1,6\%$ ).	
S. Xu y col <sup>27</sup> (2005)	Au QTAAS y ICPOES	<b>Matriz</b> Disolución de flatalo de hidrógeno potásico y NaOH pH=4,2 <b>Reductor</b> NaBH <sub>4</sub> 0,1 % y NaBE <sub>4</sub> 0,01% <b>Modificador</b> DDTC 0,03%	La acidez tuvo un efecto marcado en la selectividad, el pH óptimo para la reacción se encuentra en un rango de 2 a 5 (valores de pH próximos a 7 no son adecuados para la generación de vapor). Añadieron 0,03% de dietil carbamato de sodio preparado en 50% etanol a las muestras incrementando 21 veces la sensibilidad. El LOD fue de 2,4 ng/mL	

Tabla 3 (Continuación)

Referencia	Análito y técnica de detección	Parámetros	Sensibilidad y LODs
S. Xu y col. <sup>24</sup> (2005)	Cu ICPOES	<b>Acidez</b> HAc 0,1 M <b>Reductor</b> NaBH <sub>4</sub> 0,1 % de en de NaOH 0,03% <b>Modificador</b> DDTC 0,03%	LOD= 0,4 µg / L de Cu.
Zhang col. <sup>30</sup> (2009)	Ni AFS	<b>Acidez</b> HCl es 0,16 mol/L <b>Reductor</b> KBH <sub>4</sub> 1% <b>Modificadores</b> N-butil piridinio 25 mmol/L y dietilnitrocarbamato sódico 0,02 % (m/v)	El límite de detección fue de 0,65 µg/L el mejor obtenido hasta el momento para este elemento.
Zheng C. y col. <sup>34</sup> (2010)	Cu GFAAS	<b>Acidez</b> Ácido fórmico 1% <b>Reductor</b> NaBH <sub>4</sub> 1% (m/v) en NaOH 0,1% (m/v) <b>Modificador</b> Ortofenantrolina 0,0005% (m/v)	El límite de detección fue de 0,1 µg /L

La plata es el elemento más estudiado y para el que se han realizado mayores avances: se consiguió transportar al atomizador hasta un 33% del analito, se postuló un mecanismo de reacción y se desarrolló una metodología para la identificación de las especies volátiles formadas (Tabla 4). Los autores de los trabajos sobre plata fueron T Matousek col.<sup>19 20</sup> y S Musil col.<sup>8,36</sup>. En dichos trabajos se utilizó un mismo sistema de introducción de muestra: un sistema de flujo continuo con un separador gas líquido hidrostático. Al principio T Matousek y col.<sup>19 20</sup> y S Musil y col.<sup>8</sup> utilizaron una cámara de spray después del separador gas-líquido pero después dejaron de utilizarla<sup>36</sup> para evitar así que la plata se quedase depositada en ella.

El rendimiento de la reacción de generación de vapor de Ag y la eficacia en el transporte de las especies volátiles mejoró a lo largo de los años. La adición de 20 mg/L de surfactante tritón X-100 a la muestra<sup>19</sup> incrementó la sensibilidad en más de un orden de magnitud. Posteriormente los mismos autores recubrieron el sistema con Pd aumentando la sensibilidad entre 3 y 4 veces<sup>19</sup>. Consiguieron que el límite de detección bajase 17 a 1,4 µg/L<sup>8</sup>. Todavía estaba claro que una parte de las especies volátiles se quedaban retenidas en el sistema. Evaluaron en que porcentaje se deposita la plata en las distintas partes del sistema de generación de vapor y encontraron que un 11% de la Ag total se quedaba adherida a la cámara de spray, y por ello, decidieron eliminarla. Como consideran que la Ag se encuentra asociada al aerosol decidieron calentar el tubo de transferencia. Con esos cambios en el sistema consiguieron bajar el límite de detección de 1,4 µg/L a 1 µg/L.

Para explicar la formación de especies volátiles de plata Matousek y col.<sup>19</sup> postularon un mecanismo en dos pasos que se encuentra recogido en la tabla 8. Años más tarde, Musil y col.<sup>8</sup> consiguieron analizar Ag volátil mediante microscopía electrónica de alta resolución y utilizando un SMPS. Concluyeron que las especies volátiles de Ag son partículas. Posteriormente, los mismos autores<sup>36</sup>

fueron un paso más allá y evaluaron al microscopio lo que se forma cuando se producen interferencias de Au sobre Ag. El resultado del análisis fue un cambio en las especies volátiles, pasaron de ser nanopartículas esféricas de plata a combinarse con el Au para formar una estructura conjunta de red.

Tabla 4: Estudios del mecanismo de generación de especies volátiles de plata

Referencia	Análito y técnica de detección.	Parámetros	Sensibilidad y LODs	Características de las especies volátiles
T. Matousek y col. <sup>19</sup> (2003)	Ag AAS y ICPOES	<b>Acidez</b> HNO <sub>3</sub> 0,3 M <b>Reductor</b> NaBH <sub>4</sub> 1,2% en NaOH 0,1% <b>Modificador</b> 20 mg/L de surfactante Tritón X-100 añadido a la muestra y realizaron una dilución 1:7500 del agente antiespumante B en la disolución del reductor <b>Acidez</b> *[HCl] = 1M,	La sensibilidad para la determinación de Ag utilizando ICP-OES por este método fue 38 veces superior a la que se obtiene mediante nebulización neumática.	El mecanismo de formación de especies volátiles de Ag consta de dos pasos: 1) Formación de especies volátiles o probablemente de su precursor que podría corresponder a la reducción de Ag <sup>+</sup> a Ag <sup>0</sup> . Este proceso es rápido y se observa un precipitado negro. 2) El segundo paso corresponde a la formación de especies volátiles o su liberación de la fase líquida y es más lento. Los precursores podrían encontrarse retenidos en las paredes del separador gas-líquido humedecidos por el depósito de líquido. La fracción retenida puede ser liberada como especies volátiles de Ag por contacto con la mezcla de reacción que llega.
T. Matousek y col. <sup>20</sup> (2004)	Ag ICPOES	Igual que en el artículo anterior y además añaden: Pd de 20 mg/L	El uso de Pd aumenta la sensibilidad 3-4 veces ya que las partículas de metal catalizan la descomposición del NaBH <sub>4</sub>	

Tabla 4 (Continuación)

Referencia	Analito y técnica de detección.	Parámetros	Sensibilidad y LODs	Características de las especies volátiles
S Musil y col <sup>8</sup> (2009)	Ag QTAAS	<b>Acidez</b> 0,6 M HNO <sub>3</sub> <b>Reductor</b> 2,4% (m/v) NaBH <sub>4</sub> en 0,1% KOH	El límite de detección del método fue de 1,3 µg/L.	Caracterizaron las partículas volátiles formadas utilizando microscopía y un SMPS. Estudian las pérdidas de analito al depositarse en varias zonas del sistema de generación de vapor.
S Musil y col <sup>36</sup> (2010)		<b>Modificador</b> 20 mg/L de Triton X-100 en la muestra y el portador y 132 mg/L de agente antiespumante B	El límite de detección del método fue de 1µg/L.	Caracterizan la interferencia de oro sobre plata mediante microscopía. Eliminaron parte de las pérdidas por depósitos en el sistema de generación de vapor calentando el tubo de transferencia.

### **1.6 Características analíticas.**

Los límites de detección para cada metal se encuentran por debajo de 5  $\mu\text{g/L}$  siendo en algunos casos inferiores a 1  $\mu\text{g/L}$  especialmente para medidas llevadas a cabo mediante GF-AAS. Los rangos lineales cubren de 2 a 3 órdenes de magnitud hasta varios  $\text{mg/L}$ . Las pendientes se incrementaron en comparación con las que se consigue mediante nebulización convencional en medidas realizadas con ICPOES o ICPMS. Al mejorar los límites de detección el rango lineal de los métodos suele ser menor.

En las tablas 5-10 aparecen resumidas las características analíticas de la determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn en distintos trabajos hallados en la bibliografía:

Tabla 5: Características analíticas de la determinación de la Ag.

Referencia	Técnica de detección	Incremento de sens.	Rango lineal (mg/L)	LOD (3 $\sigma$ ) ( $\mu$ g/L)	R	RSD (%)
7	QT-AAS		Hasta 30	3300		8
16	ICPOES		Hasta 1	0,6	0,9996	
19	ICPOES	38				
20	ICPOES	42				
18	QTAAS			15		
8	QTAAS			1,4		
28	AFS		0,05-0,2	15	0,9998	4,4

Tabla 6: Características analíticas de la determinación del Au

Referencia	Técnica de detección	Incremento de sens.	Rango lineal (mg/L)	LOD (3 $\sigma$ ) ( $\mu$ g/L)	R	RSD (%)
7	QT-AAS		Hasta 200	2300	0,9951	12
37	QT-AAS		Hasta 2	24	0,9983	2
26	GF-AAS		Hasta 0.05	0,8	0,9985	2,2
15	ICPOES	2,5	Hasta 1000	1,8	0,9863	13
16	ICPOES	7,9	Hasta 1	0,8	0,9993	
33	ICPMS			0,004		10,8
38	GFAAS			2,6		9
39	AFS			0,23	0,9997	1,7
28	AFS		0,01-0,2	6,3	0,997	4,7
29	AFS			1,9		

Tabla 7: Características analíticas de la determinación del Cd

Referencia	Técnica de detección	Incremento de sens.	Rango lineal (mg/L)	LOD (3 $\sigma$ ) ( $\mu$ g/L)	r	RSD (%)
16	ICPOES	2		0,8	0,9999	
40	FI-CVG-AAS			0,032	0,9987	3,2-5
41	ICPOES	6	Hasta 0,5	1,3	0,9995	3,2-5,7
42	CV-AAS		Hasta 0,01	0,026	0,9956	2,5

Tabla 8: Características analíticas de la determinación del Cu

Referencia	Técnica de detección	Incremento de sens.	Rango lineal (mg/L)	LOD (3 $\sigma$ ) ( $\mu$ g/L)	R	RSD (%)
7	QT-AAS		Hasta 15	800		9
3	ICPMS			0,038		14
16	ICPOES		Hasta 1	0,7	0,9995	
24	ICPOES	8	Hasta 0,2	0,4	0,9998	1,6
43	ICPOES		Hasta 0,6	8		8,7
28	AFS		0,05-1	19	0,999	4,4
34	ISTGFAAS		Hasta 0,005	0,1	Superior a 0,99	4

Tabla 9: Características analíticas de la determinación del Ni.

Referencia	Técnica de detección	Incremento de sens.	Rango lineal (mg/L)	LOD (3 $\sigma$ ) ( $\mu$ g/L)	r	RSD (%)
						4,2 –
22	ICPOES	9,09	Hasta 1	1,1		7,3
21	ICPOES			0,09		4
16	ICPMS		Hasta 1	1,4	0,9996	
30	AFS		Hasta 0,2	0,65	0,9971	3,4

Tabla 10: Características analíticas de la determinación del Zn

Referencia	Técnica de detección	Incremento de sens.	Rango lineal (mg/L)	LOD (3 $\sigma$ ) ( $\mu$ g/L)	r	RSD (%)
7	QTAAS		Hasta 3	270		27
16	ICPMS		Hasta 1	0,9	0,9996	
23	ICPOES		Hasta 460	4,6		4,7- 6,3
35	VG-AFS		Hasta 0,9	1,8		1,6
33	VG-AFS			1,6		1,6

## 1.7 BIBLIOGRAFÍA

1. Sturgeon RE, Guo X, Mester Z. Chemical vapor generation: are further advances yet possible? *Analytical and bioanalytical chemistry* 2005;382(4):881-883.
2. Pohl P. Recent advances in chemical vapour generation via reaction with sodium tetrahydroborate. *Trends in Analytical Chemistry* 2004;23(1):21-27.
3. Moor C, Lam JWH, Sturgeon RE. A novel introduction system for hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry: determination of selenium in biological materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2000;15(2):143-149.
4. Feng YL, Lam JW, Sturgeon RE. Expanding the scope of chemical vapor generation for noble and transition metals. *The Analyst* 2001;126(11):1833-1837.
5. Pohl P, Zyrnicki W. On the transport of some metals into inductively coupled plasma during hydride generation process. *Analytica Chimica Acta* 2001;429(1):135-143.
6. Pohl P, Zyrnicki W. Study of the reaction of Ir, Os, Rh and Ru ions with NaBH<sub>4</sub> in the acid medium by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;17(7):746-749.
7. Luna AS, Sturgeon RE, de Campos RC. Chemical vapor generation: atomic absorption by Ag, Au, Cu, and Zn following reduction of aquo ions with sodium tetrahydroborate (III). *Anal. Chem* 2000;72(15):3523-3531.
8. Musil S, Kratzer J, Vobecký M, Hovorka J, Benada O, Matoušek T. Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry

- with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2009.
9. D'Ulivo A, Mester Z, Sturgeon RE. The mechanism of formation of volatile hydrides by tetrahydroborate (III) derivatization: A mass spectrometric study performed with deuterium labeled reagents. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2005;60(4):423-438.
  10. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW, D'Ulivo A. Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005;20(4):255-265.
  11. Feng YL, Lam JW, Sturgeon RE. A novel approach to the estimation of aqueous solubility of some noble metal vapor species generated by reaction with tetrahydroborate (III). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2004;59(5):667-675.
  12. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW. Chemical vapor generation characteristics of transition and noble metals reacting with tetrahydroborate (III). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(12):1435-1442.
  13. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW. Generation of atomic and molecular cadmium species from aqueous media. *Anal. Chem* 2003;75(3):635-640.
  14. Pohl P, Zyrnicki W. Study of chemical vapour generation of Au, Pd and Pt by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2001;16(12):1442-1445.
  15. Pohl P, Zyrnicki W. Analytical features of Au, Pd and Pt chemical vapour generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(7):798-801.
  16. Duan X, McLaughlin RL, Brindle ID, Conn A. Investigations into the generation of Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Sn and Zn by vapour generation and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, together with a mass spectrometric study of volatile species.

- Determination of Ag, Au, Co, Cu, Ni and Zn in iron. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;17(3):227-231.
17. Brindle ID, Alarabi H, Karshman S, Le X, Zheng S, Chen H. Combined generator/separator for continuous hydride generation: application to on-line pre-reduction of arsenic (V) and determination of arsenic in water by atomic emission spectrometry. *The Analyst* 1992;117(3):407-411.
  18. Matoušek T, Dina J, Vobecký M. Continuous flow chemical vapour generation of silver for atomic absorption spectrometry using tetrahydroborate (iii) reduction—system performance and assessment of the efficiency using instrumental neutron activation analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;17(1):52-56.
  19. Matoušek T, Sturgeon RE. Surfactant assisted chemical vapour generation of silver for AAS and ICP-OES: a mechanistic study. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(5):487-494.
  20. Matoušek T, Sturgeon RE. Chemical vapour generation of silver: reduced palladium as permanent reaction modifier for enhanced performance. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2004;19(8):1014-1016.
  21. Cerutti S, Moyano S, Marrero J, Smichowski P, Martinez LD. On-line preconcentration of nickel on activated carbon prior to its determination by vapor generation associated to inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005;20(6):559-561.
  22. Marrero J, Smichowski P. Evaluation of vapor generation for the determination of nickel by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry* 2002;374(2):196-202.
  23. Smichowski P, Fariás S, Arisnabarreta SP. Chemical vapour generation of transition metal volatile species for analytical purposes: Determination of

- Zn by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *The Analyst* 2003;128(6):779-785.
24. Xu S, Sturgeon RE, Guo Y, Zhang W, Zhao H. Chemical Vapor Generation of Cu: Optimization of Generation Media. *Annali di chimica* 2005;95.
  25. Sturgeon RE, Willie SN, Berman SS. Hydride generation-atomic absorption determination of antimony in seawater with in situ concentration in a graphite furnace. *Analytical Chemistry* 1985;57(12):2311-2314.
  26. Ma H, Fan X, Zhou H, Xu S. Preliminary studies on flow-injection in situ trapping of volatile species of gold in graphite furnace and atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2003;58(1):33-41.
  27. Xu S, Sturgeon RE. Flow injection chemical vapor generation of Au using a mixed reductant. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2005;60(1):101-107.
  28. Zhang C, Li Y, Cui XY, Jiang Y, Yan XP. Room temperature ionic liquids enhanced chemical vapor generation of copper, silver and gold following reduction in acidified aqueous solution with KBH<sub>4</sub> for atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2008;23(10):1372-1377.
  29. Zhang C, Li Y, Wu P, Jiang Y, Liu Q, Yan XP. Effects of room-temperature ionic liquids on the chemical vapor generation of gold: Mechanism and analytical application. *Analytica Chimica Acta* 2009;650(1):59-64.
  30. Zhang C, Li Y, Wu P, Yan XP. Synergetic enhancement effect of ionic liquid and diethyldithiocarbamate on the chemical vapor generation of

- nickel for its atomic fluorescence spectrometric determination in biological samples. *Analytica Chimica Acta* 2009.
31. Burguera JL, Burguera M. Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: present and future. *Talanta* 2004;64(5):1099-1108.
  32. Liu J, Jiang G, Jönsson J. Application of ionic liquids in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry* 2005;24(1):20-27.
  33. Sun HW, Suo R. Enhancement reagents for simultaneous vapor generation of zinc and cadmium with intermittent flow system coupled to atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2004;509(1):71-76.
  34. Zheng C, Sturgeon RE, Hou X. Thin film hydride generation: determination of ultra-trace copper by flow injection in situ hydride trapping graphite furnace AAS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*;25(7):1159-1165.
  35. Sun H, Suo R, Lu Y. Determination of zinc in food using atomic fluorescence spectrometry by hydride generation from organized media. *Analytica Chimica Acta* 2002;457(2):305-310.
  36. Musil S, Kratzer J, Vobecký M, Benada O, Matoušek T. Silver chemical vapor generation for atomic absorption spectrometry: minimization of transport losses, interferences and application to water analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*;25(10):1618-1626.
  37. Du X, Xu S. Flow-injection chemical vapor-generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry. *Fresenius'Journal of Analytical Chemistry* 2001;370(8):1065-1070.
  38. Erta G, Ataman OY. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of gold by vapor formation and in situ trapping in graphite tubes. *Applied spectroscopy* 2004;58(10):1243-1250.

39. Li Z. Studies on the determination of trace amounts of gold by chemical vapour generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2006;21(4):435-438.
40. Chuachud W, Tyson JF. Determination of cadmium by flow injection atomic absorption spectrometry with cold vapor generation by a tetrahydroborate-form anion-exchanger. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005;20(4):273-281.
41. Matsumoto A, Kobata T, Nakahara T. Determination of cadmium in polyethylene by analytical atomic spectrometry with gas-phase sample introduction technique. *Microchemical Journal* 2004;76(1-2):43-51.
42. Ritschdorff ET, Fitzgerald N, McLaughlin RLJ, Brindle ID. The use of a modified Multimode Sample Introduction System for the simple and rapid determination of cadmium by chemical vapour generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2005;60(1):139-143.
43. Sturgeon RE, Liu J, Boyko VJ, Luong VT. Determination of copper in environmental matrices following vapor generation. *Anal. Chem* 1996;68(11):1883-1887.



## **CAPÍTULO 2**

**Optimización de un método  
de generación de vapor para la  
determinación multielemental de metales.**



**ÍNDICE**

1. OBJETIVO .....	61
2. INTRODUCCIÓN.....	62
2.1 Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente.....	62
2.2 Acoplamiento del sistema de generación de vapor al ICPOES.....	64
2.3 Parámetros que afectan a la generación de vapor.....	65
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	66
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	66
3.1.1 Aparatos.....	66
3.1.2 Material .....	67
3.1.3 Reactivos.....	68
3.1.4 Limpieza del material.....	69
3.1.5 Procedimiento experimental.....	69
3.2. RESULTADOS.....	72
3.2.1 Experimentos iniciales.....	72
3.2.2 Desarrollo del método de determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn mediante HG-ICPOES.....	83
3.2.3 Características analíticas.....	108
3.2.4 Ampliación del método: Determinación de Sn.....	110
3.2.5 Estudio de interferencias.....	111
3.3 DISCUSIÓN.....	117
4. CONCLUSIONES.....	123
5. BIBLIOGRAFÍA.....	126



## **1. OBJETIVO**

El objetivo de este trabajo es el desarrollo de un método multielemental para la determinación de metales nobles y de transición mediante el uso de reacciones de generación de vapores utilizando como sistema de detección el ICPOES.

Los aspectos clave que deben de ser tenidos en cuenta en este estudio son por una parte el control de todas las variables que intervienen en la reacción de formación de la especie volátil. En segundo lugar, debe realizarse un estudio cuidadoso de la etapa de transporte del vapor generado desde el medio de reacción hasta el atomizador. Esta etapa es crítica en el caso de los vapores de especies metálicas, ya que estos no presentan una elevada estabilidad y pueden producirse pérdidas por descomposición o adsorción en las superficies del material en contacto con el vapor.

Por último, uno de los problemas fundamentales en la generación de vapores es la posibilidad de que se produzcan interferencias en la etapa de generación del vapor, siendo por lo tanto necesario realizar un estudio exhaustivo sobre el problema.

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1 Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente

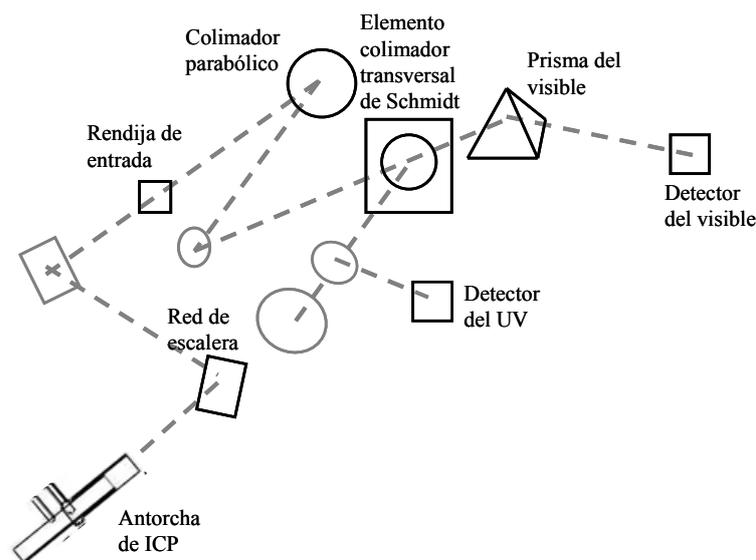
La *Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente* utilizando una fuente de plasma fue el método de detección utilizado en este capítulo.

El plasma es un gas caliente parcialmente ionizado con una concentración abundante de cationes y electrones que lo convierten en conductor. Un gas inerte transporta los vapores a la base de la antorcha del plasma. Los plasmas empleados en emisión atómica funcionan a temperaturas muy superiores a las llamas entre 6.000 y 8.000 K, lo que proporciona una mejor atomización y estados excitados mucho más poblados. Otra ventaja de las fuentes de plasma es que presentan menos problemas de interferencias químicas que las llamas. Los efectos de interferencias por ionización en el plasma son pequeños o no se producen, debido a que la concentración de electrones que provienen de la ionización del argón es grande en comparación con la que resulta de la ionización de los componentes de la muestra. Además, como la temperatura en la sección transversal del plasma es relativamente uniforme no se produce autoabsorción. Así, suelen obtenerse gráficos de calibración lineales que cubren varios órdenes de magnitud de concentración del analito<sup>1</sup>.

Cuando las medidas se realizan en modo axial la trayectoria óptica es más larga lo que provoca una mejora de la sensibilidad y de los límites de detección. Pero no todo son ventajas, también puede producirse un incremento en las interferencias espectrales y en las interferencias debidas a la matriz de la muestra. Cuando se empezó a utilizar esta técnica aparecían problemas de autoabsorción, que provocaban una disminución del rango lineal de la fuente. En la actualidad, la

autoabsorción se soluciona con un flujo de nitrógeno (shear gas) que elimina los átomos más fríos en la punta de la antorcha.

El instrumento utilizado en esta tesis doctoral es un espectrómetro multicanal que consta de dos sistemas de red de escalera y dos detectores de acoplamiento de carga; uno de los sistemas está diseñado para la región de 160 a 375 nm y el otro para la región de 375 a 782 nm. Después de entrar en el espectrómetro a través de una rendija, la radiación se dispersa por medio de una red de escalera, posteriormente la radiación incide en un elemento dispersor transversal de Schmidt, el cual separa el haz de radiación ultravioleta del haz de radiación visible. Los dos haces dispersados son focalizados sobre la superficie de los elementos de detección, como se muestra en la figura 1.



*Fig. 1: Esquema de la óptica del espectrofotómetro de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inducido modelo Óptima 3300XL (Perkin Elmer)<sup>2</sup>.*

## 2.2 Acoplamiento del sistema de generación de vapor al ICPOES

El sistema de introducción de la muestra puede afectar a las características analíticas que se obtienen para los distintos elementos y a los parámetros de funcionamiento del plasma. En el caso de la generación de vapor es importante confirmar que no tiene un efecto negativo sobre su estabilidad.

M. Grotti y col<sup>3</sup> estudiaron el efecto de la potencia y el gas portador en la temperatura de excitación, la densidad electrónica, la relación de intensidades de las líneas de Mg II 280.270 nm/Mg I 285.216 nm y las líneas Pb II 220.353 nm y Pb 217.000nm. Mediante un diseño de experimentos llegaron a la conclusión de que el plasma es robusto cuando se emplean 1500 W y un flujo de gas portador entre 0,7-0,85 L/min. Evaluaron 3 sistemas diferentes de introducción de muestra: nebulización neumática (genera un aerosol húmedo), nebulización ultrasónica (genera un aerosol parcialmente desecado) y generación de vapor (seco). Utilizando las condiciones más robustas parece que un incremento de agua mejora las propiedades de excitación del plasma, mientras que la desolvatación hace que se obtenga peor sensibilidad. Sin embargo, si las condiciones utilizadas son menos robustas, el ICP deja de ser capaz de tolerar el incremento de agua y el uso del nebulizador ultrasónico da mejores resultados. En el caso de la generación de "vapor seco" (generación de hidruros), las características del plasma se vieron afectadas por la concentración de reductor que determina la cantidad de hidrógeno generada y por el flujo de gas portador, que controla el tiempo de residencia en el plasma. Sin embargo, no encontraron variaciones cuando utilizaron concentraciones de HCl entre 0,1 y 6 M.

M. Welna y col<sup>4</sup> confirmaron y ampliaron los resultados del trabajo anterior para la generación de hidruros. Estudiaron el efecto de acoplar un sistema de generación de vapor al ICP. Para ello probaron tres reductores de boro distintos: NaBH<sub>4</sub> (THB), C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>-BH<sub>3</sub> (TMAB) y (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH-BH<sub>3</sub> (DMAB). Estudiaron

diferentes parámetros: la densidad electrónica, la relación entre las intensidades de MgII/MgI y las temperaturas de excitación de Ar, B, Bi, Sb y H. Las condiciones del plasma sólo se vieron afectadas cuando se utilizó THB, mientras que la influencia de los otros dos reductores (TMAB y DMAB) no fue significativa. El hidrógeno producido mediante generación de vapor fue lo que provocó los cambios en el ICP; las otras especies volátiles generadas no tuvieron efecto alguno sobre el plasma. El incremento de hidrógeno incrementó la densidad electrónica de  $0,7 \times 10^{15}$  cm a  $1,5 \times 10^{15}$  y la relación MgII/MgI varió de 5 a 11 al variar concentraciones de borohidruro sódico y de ácidos. Estos autores concluyeron que el ICP acoplado a la generación de vapor es un instrumento robusto, que es lo importante desde el punto de vista analítico.

No existe ninguna referencia bibliográfica de este tipo en la que utilice generación de vapor de metales nobles y de transición. En la bibliografía los problemas con el acoplamiento de la generación de vapor al ICP sólo se tienen en cuenta en una referencia <sup>5</sup> en la que optan por emplear una cámara de spray entre el separador y el tubo de transferencia. En el resto de la bibliografía no se mencionan problemas y el vapor es introducido directamente en el ICP a través un tubo de transferencia o de cámaras de spray.

### **2.3 Parámetros que afectan a la generación de vapor.**

El rendimiento de la generación de vapor depende de parámetros químicos e instrumentales<sup>2</sup>. Por tanto, para cada dispositivo de generación de vapor se deben estudiar parámetros asociados con: la generación de las especies volátiles, su separación y su transporte a la unidad de detección. Estos estudios deben realizarse exhaustivamente para proporcionar las condiciones óptimas del proceso global y maximizar la sensibilidad.

Los parámetros químicos que influyen en la generación de vapor son: la acidez de las muestras (0,2-2M), la concentración de  $\text{NaBH}_4$  (0,1-2 %) utilizando NaOH como estabilizante en concentraciones 0,004–2% (m/v) y la presencia y concentración de surfactantes y/o agentes quelatantes.

Los parámetros físicos son: la temperatura, flujo de muestra (0,8 mL/min-7,4 mL/min), flujo de gas portador (0,021 L/min-0,631 L/min), el flujo de reductor (0,75 mL/min-4,8 mL/min), las dimensiones del tubo que transfiere la muestra del separador gas-líquido al ICP (10 cm-50cm), las dimensiones del bucle de reacción, el volumen de muestra, la forma y material del que está compuesto el separador gas-líquido y la relación entre el flujo de muestra y el flujo de reductor (entre 0,8 y 2, normalmente 1)<sup>2</sup>.

En este trabajo se utilizó la 8-hidroxiquinoleína y el Co para incrementar el rendimiento de la generación de vapor. La razón de este incremento es todavía desconocida; podría deberse a que mejoran propiedades como la tensión superficial o a la formación de complejos con enlaces  $\pi$  que favorecen la reacción con el reductor. Estos reactivos fueron utilizados para mejorar la determinación conjunta de Cd y Zn<sup>6</sup> y fueron empleados aunque sin resultados para mejorar la determinación de Au<sup>7</sup>.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 MATERIALES Y MÉTODOS**

##### **3.1.1 Aparatos.**

*Espectrómetro de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICPOES).*- Se ha empleado un espectrómetro de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo modelo Óptima 3300 DV<sup>TM</sup> (Perkin Elmer, Norwalk, EEUU). El equipo incluye una bomba peristáltica de tres canales

controlada informáticamente y se le ha acoplado un sistema de generación de hidruros. También se emplea la bomba peristáltica (Gilson, Villius, Francia).

Los datos obtenidos fueron exportados a una hoja de cálculo de Microsoft® Excel 2000 (Microsoft Iberico SRL, Madrid, España) para su tratamiento. La optimización del método se realizó utilizando el programa Stat Graphics Plus 5.0 (Statistical Graphics Corporation, Meryland, USA).

### **3.1.2 Material**

*Sistema de generación de hidruros.*- Presenta conexiones hechas de PTFE de 0,5 mm de diámetro interno, incluyendo un bucle de reacción de 100  $\mu\text{L}$ . El separador gas líquido de membrana (Perkin Elmer, Norwalk, USA) utilizado en los primeros experimentos fue substituído por un separador gas /líquido de vidrio de salida forzada (diseñado en el laboratorio). Los hidruros son transportados hasta la base de la antorcha del plasma a través de un tubo de PTFE de 60 cm de longitud y diámetro interno 0,5mm.

Los flujos de los sistemas en línea se controlan variando el diámetro interno de los tubos de Tygon® empleados en las bombas peristálticas. En este trabajo se emplearon los siguientes tubos: color azul-amarillo (diámetro interno 1,52 mm) para la muestra y el reductor, color negro-blanco (diámetro interno 3,18 mm) para el desagüe.

*Micropipetas.*- De volumen variable (Socorex, Lausanne, Suiza) con puntas desechables.

*Material diverso de laboratorio.*- De vidrio o polietileno, para preparar o almacenar disoluciones y muestras.

### 3.1.3 Reactivos

*Agua milliQ* .- Todas las disoluciones fueron preparadas con agua ultrapura de resistividad específica de 18 M $\Omega$ . cm obtenida utilizando un sistema de purificación milliQ ( Millipore corporation, Massachussets, EE UU).

*Ácido Nítrico* 69% Hiperpur, Panreac, Barcelona, España

*Ácido Clorhídrico* 35% Hiperpur , Panreac, Barcelona, España.

*Disolución patrón de Ag* de 1000  $\mu\text{g/mL}$  en  $\text{HNO}_3$  0,5 mol/L, Spectrosol®, BHD, Poole, Reino Unido.

*Disolución patrón de As* ( $\text{AsCl}_3$ ) 1000  $\mu\text{g/mL}$  en  $\text{HCl}$  0,5 N, para espectroscopia atómica BHD, Poole, Reino Unido.

*Disolución patrón de Au* de 1000  $\mu\text{g/mL}$  en  $\text{HCl}$  M, Fluka, Steimhein, Suiza.

*Disolución patrón de Cd* ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 1000 $\mu\text{g/mL}$  en  $\text{HNO}_3$  0,5 mol/L, Merk, Darmstadt, Alemania.

*Disolución patrón de Cr* ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ) 1000 $\mu\text{g/mL}$  en  $\text{HNO}_3$  0,5 mol/L, Merk, Darmstadt, Alemania.

*Disolución patrón de Co* ( $\text{CoCl}_2$ ) 1000 $\mu\text{g/mL}$  en  $\text{HCl}$  0,5 N, BHD, Poole, Reino Unido.

*Disolución patrón de Cu* 1000  $\mu\text{g/mL}$  en  $\text{HNO}_3$  2%, estándar para Espectroscopia Atómica, Perkin Elmer, Norwalk, USA.

*Disolución patrón de Ga* 1000  $\mu\text{g/mL}$  en  $\text{HNO}_3$  2%, estándar para Espectroscopia Atómica, Perkin Elmer, Norwalk, USA.

*Disolución patrón de Ni* 1000  $\mu\text{g/mL}$  en  $\text{HNO}_3$  0,5 mol/L, disolución estándar, Spectrosol®, BDH, Poole, Reino Unido.

*Disolución patrón de Fe* 1000  $\mu\text{g/mL}$  en  $\text{HNO}_3$  2%, estándar para Espectroscopia Atómica, Perkin Elmer, Norwalk, USA.

*Disolución patrón de Ga* 1000  $\mu\text{g/mL}$  en  $\text{HNO}_3$  2%, estándar para Espectroscopia Atómica, Perkin Elmer, Norwalk, USA.

*Disolución patrón de Hg* 1000 µg/mL en HNO<sub>3</sub> 1N, Panreac, Barcelona, España.

*Disolución patrón de In* 1000 µg/mL en HNO<sub>3</sub> 2%, estándar para Espectroscopia Atómica, Perkin Elmer, Norwalk, USA.

*Disolución patrón de Mn* 1000 µg/mL en HNO<sub>3</sub> 1N, Panreac, Barcelona, España.

*Disolución patrón de Mo* (Mo<sub>7</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>) 1000 µg/mL, Panreac, Barcelona, España.

*Disolución patrón de Ni* 1000 µg/mL en HNO<sub>3</sub> 0,5 mol/L, disolución estándar, Spectrosol®, BHD, Poole, Reino Unido.

*Disolución patrón de Sb(V)* de 100,065 µg/mL.- Preparada disolviendo 0,2166 g de K[Sb(OH)<sub>6</sub>] para análisis (Aldrich Chemical, Milwaukee, USA) en 100mL de agua ultrapura.

### **3.1.4 Limpieza del material**

El material utilizado fue enjuagado con agua milliQ y se mantuvo en ácido nítrico al 10% durante 48 horas. Después se volvió a enjuagar con agua milliQ y se almacenó seco y protegido. Este protocolo de limpieza se utilizó durante toda la tesis.

### **3.1.5 Procedimiento experimental**

#### **3.1.5.2 Determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn mediante HG-ICPOES.**

Se prepararon las disoluciones patrón para los distintos elementos añadiendo concentraciones de 1 mg/L de Co y 8-hidroxiquinoleína de 38,6 mg/L y fueron acidificadas con una concentración de HNO<sub>3</sub> 0,43 mol/L.

La reacción de generación de hidruros se llevó a cabo mezclando la muestra acidificada con la disolución alcalina de  $\text{NaBH}_4$  de concentración 2,2% en  $\text{NaOH}$  0,4%; los reactivos son impulsados mediante la bomba peristáltica Óptima (Perkin Elmer) y se mezclan en el bucle de reacción. La muestra y el reductor circularon con un flujo de 3,2 mL/min. La mezcla pasa a un separador gas-líquido (diseñado en el laboratorio) desde donde las especies volátiles serán arrastradas al plasma por una corriente de Ar de 0,74 L/min. La fracción final es desechada. El flujo de desecho fue de 7,7 mL/min.

Las longitudes de onda de medida para cada elemento, así como los parámetros instrumentales de funcionamiento del ICPOES se encuentran en la tabla 1:

Tabla 1: Condiciones de operación y parámetros del ICP-OES.

$\lambda_{\text{Ag}}$ (nm)	Ag 328,068
$\lambda_{\text{Ag}}$ (nm)	Ag 338,289
$\lambda_{\text{Ag}}$ (nm)	Ag 343,778
$\lambda_{\text{Au}}$ (nm)	Au 242,795
$\lambda_{\text{Au}}$ (nm)	Au 267,595
$\lambda_{\text{Cd}}$ (nm)	Cd 214,440
$\lambda_{\text{Cd}}$ (nm)	Cd 226,502
$\lambda_{\text{Cu}}$ (nm)	Cu 324,752
$\lambda_{\text{Cu}}$ (nm)	Cu 327,393
$\lambda_{\text{Ni}}$ (nm)	Ni 231,604
$\lambda_{\text{Ni}}$ (nm)	Ni 232,003
$\lambda_{\text{Zn}}$ (nm)	Zn 202,548
$\lambda_{\text{Zn}}$ (nm)	Zn 213,857
Potencia de RF del ICP (W)	
Flujo de Argon del Plasma ( $\text{L min}^{-1}$ )	15
Flujo de Argon de arrastre ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,74
Flujo auxiliar de Argon ( $\text{L min}^{-1}$ )	0,5
Altura de la antorcha (mm)	15
Modo de medida	Axial
Flujo de gas de purga	Normal
Tamaño de rendija	Normal
Retraso en la lectura (s)	45
Replicas	5
Tiempo de integración de (s)	5

Para comparar los resultados obtenidos cuando se introduce la muestra mediante generación de vapor y nebulización se empleó la cámara ciclónica y el nebulizador Gem Cone (PerkinElmer). También se introdujo la muestra mediante nebulización convencional. Para ello se empleó un flujo de muestra 1,5 mL/min y los mismos parámetros para el ICP que los empleados para la generación de los vapores.

Los datos obtenidos fueron exportados a una hoja de cálculo de Microsoft Excel para su posterior tratamiento.

## 3.2. RESULTADOS

### 3.2.1 Experimentos iniciales.

#### 3.2.1.1 Primer experimento multielemental.

Como primera aproximación a la generación de vapores metálicos a partir de disoluciones acuosas se realizó un diseño de Screening  $2^{6-2}$  cuarta parte de un diseño factorial completo. Los factores estudiados fueron: la concentración de HCl (valores 0,2 ó 2 M), la concentración de NaBH<sub>4</sub> (0,2-2%), el flujo de reductor (1,2 mL/min ó 2,4 mL/min), el volumen del bucle de reacción (250 ó 1000  $\mu$ L) y el flujo de Ar (0,6 ó 1,2 mL/min). La muestra circuló con un flujo de 4 mL/min. En cada experimento se realizaron dos medidas del blanco y dos medidas de disolución patrón para poder así hallar la intensidad corregida para cada elemento. Los patrones contenían 1 mg/L de Ag, Au, Co, Cr, Cu, Ga, In, Mn, Mo, Ni, Zn, y V, 0,5 mg/L de Pb y Cd y 0,1 mg/L de Hg y Sn. (la adición de Sn y Hg a los patrones se realizó para comprobar que el sistema estaba funcionando correctamente y evitar errores debidos a pérdidas de las especies volátiles). Los datos del diseño de screening se muestran en la tabla 2.

Al realizar los experimentos 7 y 8 (tabla 2) se formó un precipitado que recubrió los tubos desde el bucle de reacción hasta el separador gas líquido de membrana.

*Tabla 2: Diseño de Screening 2<sup>6-2</sup>: Cuarta parte de un diseño factorial de 2<sup>6</sup> factores.*

Exp.	HCl	NaBH <sub>4</sub>	Flujo NaBH <sub>4</sub> (mL/min)	Bucle (μL)	T/°C	Flujo Ar (mL/min)
1	0,2	0,2	1,2	250	20	0,6
2	2	0,2	1,2	250	50	0,6
3	0,2	1,4	1,2	250	50	1,2
4	2	1,4	1,2	250	20	1,2
5	0,2	0,2	2,4	250	50	1,2
6	2	0,2	2,4	250	20	1,2
7	0,2	1,4	2,4	250	20	0,6
8	2	1,4	2,4	250	50	0,6
9	0,2	0,2	1,2	1000	20	1,2
10	2	0,2	1,2	1000	50	1,2
11	0,2	1,4	1,2	1000	50	0,6
12	2	1,4	1,2	1000	20	0,6
13	0,2	0,2	2,4	1000	50	0,6
14	2	0,2	2,4	1000	20	0,6
15	0,2	1,4	2,4	1000	20	1,2
16	2	1,4	2,4	1000	50	1,2

Por otra parte, se realizaron medidas de blancos y patrones utilizando un nebulizador convencional Gem Cone y la cámara de spray ciclónica. Los flujos de muestra y desagüe utilizados fueron de 1,5 mL/min. Esto permitirá comparar la sensibilidad que se obtiene introduciendo los metales mediante generación de vapor y la sensibilidad que se obtiene introduciendo los metales mediante nebulización convencional.

En la tabla 3 aparecen reflejados las mejores intensidades corregidas obtenidas para cada metal obtenidas mediante generación de hidruros, que se corresponden con los experimento 7, 8 y 4. Se incluyen también, los valores de intensidad corregida que se obtuvieron utilizando la cámara ciclónica y el nebulizador y en la última columna la relación entre las intensidades calculada dividiendo la intensidad corregida obtenida para cada elemento obtenida mediante nebulización convencional entre la intensidad corregida obtenida haciendo reaccionar los analitos con NaBH<sub>4</sub>. Los valores fueron en todos los casos peores al

introducir los elementos mediante generación de vapor y muy inferiores a los que aparecen en la bibliografía.

Tabla 3: Relación entre las señales obtenidas empleando nebulización convencional y generación de vapor (considerando el mejor valor obtenido).

Elemento				
$\lambda$ Línea estudiada	Exp.	$I_{VG}^*$	$I_N^{**}$	$I_N/I_{CVG}$
(nm)				
Ag 243,778	7	34,6	629,8	18,2
Ag 328,068	8	1223,7	24362,6	19,9
Ag 338,289				
Au 208,209	8	18,8	158,6	8,5
Au 242,795	8	224,5	2779,4	12,4
Au 267,595			1350,7	
Cd 214,440	7	957,7	13829,7	14,4
Cd 226,502	7	769,0	10989,4	14,3
Cd 228,802				
Co 228,616	7	42,0	4952,3	117,9
Co 230,786	7	49,9	5657,4	113,4
Co 238,892	7	84,2	9889,2	117,5
Cr 205,560	4	11,4	5	1,3
Cr 267,716	7	186,6	14030,7	75,2
Cr 283,563	7	88,8	21238,4	239,1
Cu 224,700	8	122,0	2566,6	21,0
Cu 324,752	7	1209,0	29220,0	24,2
Cu 327,393	7	682,2	19439,5	28,5
Fe 238,204	7	46,0	7174,0	156,0
Fe 239,562	7	70,8	8462,6	119,6
Fe 259,939	7	102,9	17493,6	170,0
Ga 209,134	2	11,5	21,7	1,9
Ga 294,364	3	40,0	3824,8	95,7
Ga 417,206	4	285,7	7297,7	25,5
Hg 194,168	3	5220,6	528,1	
Hg 253,652	3	19564,4	-1378,7	
Hg 404,656	1	20555,1	16074,6	
In 230,606	7	65,4	1741,7	27
In 303,936	7	48,0	630,7	13
In 325,609	7	69,5	3370,3	49
Mn 257,610	7	334,1	131697,3	394
Mn 259,372	7	438,5	126153,9	288
Mn 260,568	7	201,6	85666,4	425

$I_{VG}^*$  es la intensidad corregida obtenida utilizando hidruros.

$I_N^{**}$  es la intensidad corregida obtenida utilizando nebulización convencional.

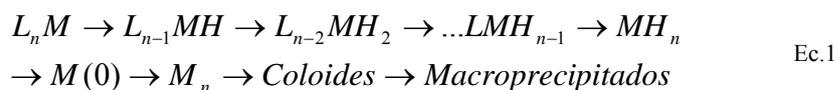
*Tabla 3 (Continuación)*

Elemento $\lambda$ Línea estudiada (nm)	Exp.	$I_{VG}$	$I_N$	$I_{CVG}/I_N$
Mo 202,031	7	30,9	1443,6	47
Mo 203,845	7	17,1	690,2	40
Mo 204,597	4	11,4	824,6	72
Ni 221,648	7	35,5	2894,2	81
Ni 231,604	7	104,6	6409,1	61
Ni 232,003	7	20,8	2838,2	136
Pb 217,000	1	42,4	141,0	3
Pb 220,353	7	72,7	1171,4	16
Pb 261,418	4	64,7	2150,8	33
Sn 189,927	7	22368,0	117,3	
Sn 235,485	7	28510,7	951,0	
Sn 283,998	7	62401,3	11414,9	
V 290,880	7	34,0	26103,7	767
V 309,310	7	155,7	65951,0	424
V 310,230	7	1192,1	62082,7	52
Zn 202,548	7	38,4	12106,2	315
Zn 206,200	7	104,1	5800,0	56
Zn 213,857	7	145,1	2045,9	14

Como tras la realización del primer diseño de experimentos no se obtuvo una buena sensibilidad, se realizaron estudios sobre otros parámetros del sistema que podrían estar disminuyendo las señales. El primer factor adicional que se tuvo en cuenta fue la presencia de precipitado, posteriormente se redujo la longitud del tubo de transferencia, se redujo el número de metales y se estudió la influencia del tipo de separador gas-líquido. Al mismo tiempo, se continuaron evaluando los parámetros recogidos en el primer diseño.

### **3.2.1.2 Influencia de la formación de precipitado.**

El mecanismo de generación de hidruros para metales nobles y de transición es todavía desconocido, una aproximación general simplificada de este mecanismo es:



El producto final de la reacción si las especies volátiles no son separadas de forma rápida es un macroprecipitado que queda adherido a las paredes del bucle de reacción<sup>10</sup>, por tanto fue necesario identificar a los metales que precipitaron para poder optimizar las condiciones de la determinación. Para ello, se realizó una búsqueda bibliográfica y se hicieron reaccionar disoluciones de cada metal en las condiciones del experimento nº 7. La bibliografía indica que se produce la formación de un precipitado oscuro en reacciones de generación de hidruros cuando los metales implicados son: Ag, Au, Co, Cd, Cu, Ni y Zn. En las condiciones del experimento 7 se obtuvo precipitado de Ag, Au, Co, Cu y Ni.

Se decidió reducir la formación de precipitado e intentar disolverlo en caso de que se formase utilizando una mezcla HCl: HNO<sub>3</sub> diluida. Además, se intentó generar los vapores en condiciones menos reductoras. En esta línea se realizaron las siguientes pruebas:

1. Un diseño de Screening 2<sup>5-2</sup>(barrido) que fue la cuarta parte de un diseño factorial de 2<sup>5</sup> factores, con dos experimentos en el centro del diseño (Tabla 4). La concentración de reductor utilizada fue inferior a la del experimento anterior. Las concentraciones de los distintos elementos fueron las mismas que en el primer diseño pero las intensidades corregidas fueron inferiores para todos los metales. Los factores estudiados fueron: la concentración de ácido clorhídrico (niveles 0,1 ó 1 M), concentración de reductor (rango 0,1-0,8 %), la relación entre el flujo de muestra y el flujo de reductor con valores entre 1 y 1,67 y el flujo de Ar (rango 0,8-1,4 mL/min). El resultado fueron intensidades menores a las del primer diseño.

*Tabla 4: Diseño factorial de  $2^{5-2}$  factores con dos experimentos en el centro del diseño*

Experimento	[HCl]/M	[NaBH <sub>4</sub> ] %	Relación de Flujos: M:R	Flujo Ar (mL/min)
1	0,55	0,5	1,67	1,1
2	0,1	0,2	1,67	0,8
3	1	0,2	1,67	1,4
4	0,1	0,8	1,67	1,4
5	1	0,8	1,67	0,8
6	0,1	0,2	1	1,4
7	1	0,2	1	0,8
8	0,1	0,8	1	0,8
9	1	0,8	1	1,4
10	0,55	0,5	1	1,1

2. Se repitió el plan de experimentación cambiando: el ácido clorhídrico por el ácido acético, utilizando flujos de Ar en un rango 0,5-1,4 mL/min y concentraciones de reductor menores (0,1-0,5%) (Tabla 5). La substitución del ácido clorhídrico por el ácido acético en el medio de reacción se basó en un artículo de S. Xu y col.<sup>8</sup> en que determinan Cu en ácido acético y utilizan concentraciones de NaBH<sub>4</sub> muy inferiores a las que se utilizaron en el primer diseño. Este diseño tuvo como resultado la ausencia de señales significativas.

*Tabla 5 : Diseño factorial de  $2^{5-2}$  factores con dos experimentos en el centro del diseño.*

Exp.	[HAc]/M	[NaBH <sub>4</sub> ]/%	Relación de Flujos: M:R	Flujo Ar (mL/min.)
1	0,3	0,3	1,67	0,95
2	0,1	0,1	1,67	0,5
3	0,5	0,1	1,67	1,4
4	0,1	0,5	1,67	1,4
5	0,5	0,5	1,67	0,5
6	0,1	0,1	1	1,4
7	0,5	0,1	1	0,5
8	0,1	0,5	1	0,5
9	0,5	0,5	1	1,4
10	0,3	0,3	1	0,95

### 3.2.1.3 Influencia de la longitud del tubo de transferencia.

A la vista de los resultados, se acortó la tubería de Tygon de transferencia de los hidruros al plasma ya que hay estudios que mencionan la inestabilidad de los hidruros de metales de transición y la posibilidad de pérdidas de las especies volátiles durante su transporte al atomizador<sup>9</sup>.

Además, se decidió reducir el número de metales y tomar tan sólo aquellos metales que en el experimento 1 proporcionaron mayores valores de intensidad que fueron: Au, Ag, Cd, Cu, Hg, Pb. Se utilizaron concentraciones de 1 mg/L de Au y Zn; concentraciones de Ag, Cu, Cd, Pb de 0,5 mg/L y concentraciones de Sn, Hg en concentraciones de 0,1 mg/L. Se realizaron mediciones en las condiciones óptimas según S. Xu y col.<sup>8</sup> para el Cu: 0,1 % NaBH<sub>4</sub> y 0,05 M de HAc y empleando una concentración de borohidruro para el análisis multielemental 1% y una concentraciones de HCl y HNO<sub>3</sub> de 0,25 M.

En estas condiciones las intensidades tampoco fueron adecuadas. Aparecen problemas de efecto memoria para el Sn y principalmente para el Hg por lo que se decide no añadirlo en lo sucesivo.

### 3.2.1.4 Influencia del tipo de separador gas-líquido.

Otro factor que la bibliografía señala como importante es la superficie húmeda en contacto con el medio de reacción. Y. L. Feng y col.<sup>10-12</sup> consideran que la reacción de formación de vapor de metales es una reacción mediada por la superficie (existen diferencias entre superficies de: Ryton®, vidrio y vidrio silanizado). Por otro lado T. Matousek y col.<sup>5,13-15</sup> utilizan la deposición de vapor de plata en membranas de politetrafluoroetileno para calcular el rendimiento de la reacción de generación de vapor de Ag.

Por tanto, previendo la posible deposición de metales en la membrana, el separador gas /líquido de membrana de PTFE de  $0,45 \mu\text{m}$  (Millipore) (*Perkin Elmer, Norwalk, USA*) fue substituido por un separador gas-líquido de vidrio.

Se realizaron medidas de la señal de emisión alternando el separador gas-líquido de membrana y el separador gas-líquido de vidrio. Se emplearon concentraciones de HCl ó HNO<sub>3</sub> de 0,25 M y 1,5 M. Las concentraciones de metales en los patrones fueron 1,5 ppm de Au, 1 ppm de Ag, Cd y Cu y 0,1 ppm de Mg, Sn y Hg. La concentración de NaBH<sub>4</sub> fue de 1,2%. Se utilizó un bucle de reacción de 200  $\mu\text{L}$ . Al combinar el separador gas líquido de vidrio y el tubo Tygon corto se produjo un paso de líquido incontrolado a través del tubo de transferencia que hizo que las señales fuesen inestables. Aún así pudo apreciarse la existencia de mayores señales para Ag, Au, Cd y Cu que empleando el separador de membrana.

### **3.2.1.5 Evaluación conjunta del separador gas líquido de vidrio y el tubo de transferencia de vapores.**

La combinación del separador gas líquido de vidrio y el tubo de transferencia acertado trajo consigo problemas de sobrepresión y un menor control sobre el paso de líquido al plasma. Para evitarlos, se probaron dos sistemas diferentes:

El *primer sistema*, fue la colocación de una T con un desagüe a otra bomba peristáltica (Gilson) justo antes de la entrada de la antorcha<sup>5</sup>. Se realizaron medidas conjuntas de 1,5 ppm de Ag, Au, Cd, Cu Co, 1 ppm de Ni y 0,1 ppm de Mg y Sn siguiendo el plan de experimentación que se muestra en la tabla 6. En este caso se obtuvieron mejores valores de intensidad corregida (una señal para el Cd que fue 2,5 mejor que para el nebulizador ciclónico) empleando el separador gas-líquido de vidrio (Figura 2 b) por lo que se decidió substituir el separador de membrana (Figura 2 c) por el de vidrio. Los mejores valores de intensidad corregida se

muestran en la tabla 7, son mejores que las intensidades obtenidas en el primer experimento utilizando el separador de membrana. De todos modos el sistema no era adecuado porque la T era demasiado estrecha (para evitar pérdidas de vapores) y no solucionó por completo el problema del paso de líquido al plasma.

Tabla 6: Diseño factorial de  $2^{5-2}$  factores con dos experimentos en el centro del diseño.

Exp.	[HCl]/M	[NaBH <sub>4</sub> ]/%	Flujo de NaBH <sub>4</sub> (mL/min)	Ar (mL/min)
1	1,1	0,7	1,2	0,9
2	0,2	0,2	1,2	0,6
3	2	0,2	1,2	1,2
4	0,2	1,2	1,2	1,2
5	2	1,2	1,2	0,6
6	0,2	0,2	2,4	1,2
7	2	0,2	2,4	0,6
8	0,2	1,2	2,4	0,6
9	2	1,2	2,4	1,2
10	1,1	0,7	2,5	0,9

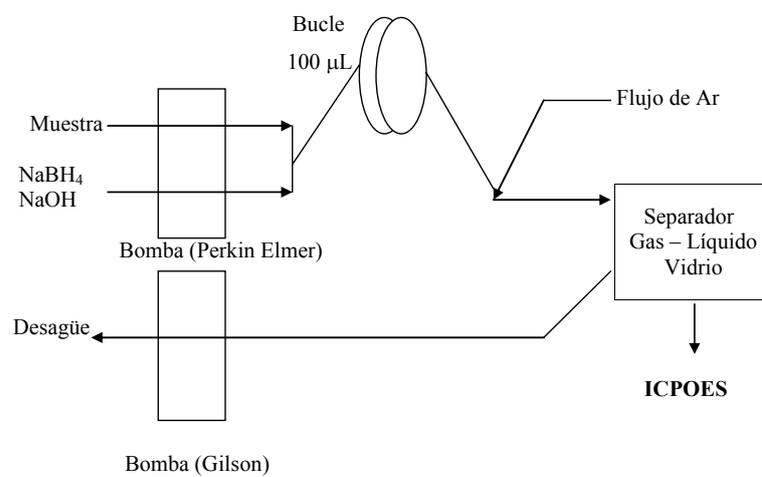
Los mejores valores de intensidad corregida para Ag, Au, Cu y Cd se obtuvieron durante el experimento 8 y sus valores se muestran en la tabla 7 comparados con los valores de intensidad corregida para esos elementos cuando la muestra se introduce mediante nebulización convencional.

Tabla 7: Mejores valores de intensidad corregida para Ag, Au, Cu y Cd.

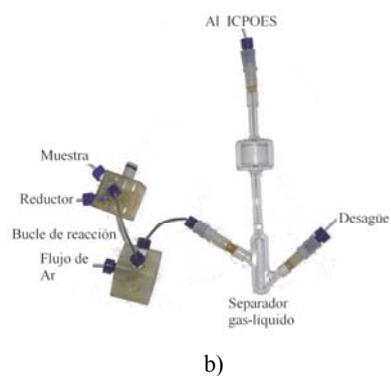
	Ag 328,068	Au 267,595	Cu 327,752	Cd 214,440
I generación de vapor	437,5	203,0	722,8	34154
I nebulización convencional	24362,6	1350,7	19439,5	13829,7
I nebulización/ I generación de vapor	55,7	6,6	26,9	0,4

El *segundo sistema* consistió en arrastrar el flujo de desecho de la salida del separador gas-líquido con una bomba diferente a la que arrastra la mezcla de reacción hasta el separador (Figura 2 a). De este modo se pudo aumentar el flujo de desecho de forma que el líquido que llega al separador gas-líquido no sube hasta el plasma. Se realizaron medidas conjuntas de la señal de emisión de disoluciones de

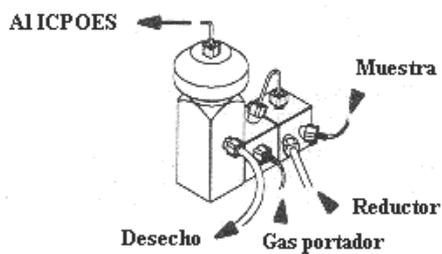
1,5 ppm de Ag, Au, Cd, Cu y Co, 1 ppm de Ni y 0,1 ppm de Sn. Las disoluciones fueron preparadas en concentraciones de HCl ó HNO<sub>3</sub> de 2 y 0,2 M. La concentración de NaBH<sub>4</sub> utilizada fue de 1,2% en NaOH 0,1%. Se utilizó un flujo de Ar de 0,6 mL/min. Las relaciones entre los flujos de reductor y muestra utilizadas fueron de: 1 (flujos de muestra y reductor de 2,4 mL/min), 1 (flujos de muestra y reductor de 3,2 mL/min) y 1,67 (flujo de muestra:3,2 mL/min y flujo de reductor : 1,9 mL/min). Se encontró que la mejor relación entre los flujos se obtiene aumentando las revoluciones de la bomba de desagüe y disminuyendo los flujos de muestra y reductor en la bomba Óptima. Esta aproximación permitió utilizar una relación flujo de muestra / flujo de reductor 1:1 que es la que se recomienda en la bibliografía<sup>16</sup>. La combinación más adecuada de flujos fue 3,2 mL/min para la muestra y el reductor y un flujo de desecho de 7,7 mL/min.



a)



b)



c)

Fig. 2 : a) Representación esquemática del sistema de generación hidruros; b) Separador gas-líquido de vidrio; c) Separador gas-líquido de membrana.

### **3.2.2 Desarrollo del método de determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn mediante HG-ICPOES.**

Debido a los malos resultados que se habían obtenido hasta el momento para la generación de hidruros metálicos, se decidió optar por no disolver los precipitados formados en los tubos de reacción y en vez de eso actuar sobre el medio de reacción.

Se tomó como referencia el método de H. Suo y S. Shu <sup>6</sup> para la determinación de Zn y Cd mediante inyección en flujo y fluorescencia atómica en el que utilizan oxina (8-hidroxiquinoleína) como agente complejante y el Co para recubrir el bucle de reacción. En esta ocasión no se utilizó ningún sistema de limpieza del precipitado ya que estropearía el recubrimiento. Posteriormente se realizaron pruebas separando los metales en dos grupos: elementos que no precipitan y elementos que precipitan. Se obtuvieron señales de emisión mejores para los metales que precipitan que son: Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn.

Se llevó a cabo una optimización sistemática de todos los parámetros de influencia en la determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn. Se busca maximizar las intensidades corregidas para cada metal y obtener la combinación de factores que proporciona los mejores valores de intensidad corregida para su determinación conjunta. Para ello se empleó el diseño de experimentos.

#### **3.2.2.1 Selección de variables influyentes: Diseño de Screening factorial $2^{6-2}$ .**

Como aproximación se han realizado 16 experimentos correspondientes a la cuarta parte de un diseño factorial  $2^{6-2}$  con dos experimentos en el centro del diseño. Este tipo de diseño se denomina diseño de screening (barrido) y permite decidir qué factores presentan una influencia significativa. Los puntos en el centro del diseño son experimentos en los que se trabaja con los factores continuos a un

nivel intermedio (ver experimentos 1 y 18) y sirven para revisar la curvatura de los modelos en diseños de screening. El diseño tiene 4 grados de libertad que son el número de comparaciones independientes que se encuentran disponibles para estimar un parámetro específico. Para un modelo ajustado, los grados de libertad se calculan como el número de observaciones independientes menos el número de parámetros estimados. Se trata de un diseño de resolución IV; esto significa que los efectos principales no están confundidos entre sí ni tampoco con interacciones de segundo orden pero estas últimas están confundidas entre sí. Los factores estudiados fueron: la concentración de borohidruro sódico (rango 1-2 %), la concentración de Co (rango 1-3  $\mu\text{g/L}$ ), la concentración de oxina (rango 20-200  $\text{mg/L}$ ), el flujo de Ar (rango 0,6-1,2  $\text{L/min}$ ), el tipo de ácido ( $\text{HCl}$  o  $\text{HNO}_3$ ) y la concentración de ácido (rango 0,35-0,45M). Todos los datos del diseño se encuentran en la tabla 8. La concentración de cada metal utilizada para calcular las intensidades corregidas fue 1,5  $\text{mg/L}$

*Optimización de un método de generación de vapor para la determinación multielemental de metales.*

*Tabla 8 : Diseño factorial  $2^{6-2}$  con dos experimentos en el centro del diseño.*

Exp.	[NaBH <sub>4</sub> ] (%)	[Co] (µg/L)	[Oxina] (µg/L)	Ar (L/min)	Tipo de ác.	[Ácido] (M)
1	1,5	2	110	0,9	HCl	0,4
2	1	1	20	0,6	HCl	0,35
3	2	1	20	0,6	HNO <sub>3</sub>	0,35
4	1	3	20	0,6	HNO <sub>3</sub>	0,45
5	2	3	20	0,6	HCl	0,45
6	1	1	200	0,6	HNO <sub>3</sub>	0,45
7	2	1	200	0,6	HCl	0,45
8	1	3	200	0,6	HCl	0,35
9	2	3	200	0,6	HNO <sub>3</sub>	0,35
10	1	1	20	1,2	HCl	0,45
11	2	1	20	1,2	HNO <sub>3</sub>	0,45
12	1	3	20	1,2	HNO <sub>3</sub>	0,35
13	2	3	20	1,2	HCl	0,35
14	1	1	200	1,2	HNO <sub>3</sub>	0,35
15	2	1	200	1,2	HCl	0,35
16	1	3	200	1,2	HCl	0,45
17	2	3	200	1,2	HNO <sub>3</sub>	0,45
18	1,5	2	110	0,9	HNO <sub>3</sub>	0,4

Las intensidades corregidas obtenidas en los experimentos se muestran en las tablas 9 y 10:

*Tabla 9: Variables de respuesta para las dos líneas principales de Ag, Au y Cd*

Intensidades corregidas						
Exp.	Ag 328,068 nm	Ag 338,289 nm	Au 242,795 nm	Au 267,595 nm	Cd 214,440 nm	Cd 226,502 nm
1	4067,0	1452,5	1468,3	762,4	5938,3	4983,8
2	11801,0	4160,2	3083,5	1580,3	7907,9	6573,6
3	479,4	167,8	4737,4	2463,2	12301,3	10010,5
4	310,3	125,2	2801,7	1459,1	34409,8	27866,9
5	4932,4	1774,6	2005,3	1026,1	5597,7	4405,8
6	324,5	107,9	1350,5	662,3	34432,8	27734,1
7	6392,2	2262,9	1785,0	892,9	6233,3	4833,3
8	2565,3	936,8	1526,3	786,0	4517,1	3802,0
9	494,2	175,3	2290,3	1183,5	5825,7	4806,0
10	2293,8	831,9	553,3	334,4	1499,4	1498,5
11	264,8	102,0	2116,3	1245,3	3855,6	3893,4
12	128,0	45,2	969,2	575,9	1412,1	1475,9
13	1063,7	400,8	480,1	278,0	630,5	641,4
14	140,5	56,2	427,3	255,2	981,3	1020,9
15	1254,6	431,7	448,3	275,0	722,2	745,6
16	1394,3	552,0	481,5	286,0	2204,8	2219,1
17	319,8	121,3	1291,1	744,1	6540,5	6495,7
18	495,6	166,2	3531,1	1897,3	18709,2	16049,7

*Tabla 10: Variables de respuesta para las dos líneas principales de Cu, Ni y Zn.*

Exp.	Intensidades corregidas					
	Cu 324,752 nm	Cu 327,393 nm	Ni 231,604 nm	Ni 232,003 nm	Zn 202,548 nm	Zn 213,857 nm
1	4748,3	3086,2	485,4	1043,6	3628,8	3178,6
2	9953,0	6433,5	858,5	1846,1	7714,4	6676,7
3	15303,0	9914,9	1735,7	3657,1	12684,0	11056,4
4	10426,0	6758,3	738,8	1562,0	3527,0	2899,1
5	4085,5	2657,2	640,2	1316,1	5960,1	4739,6
6	6787,9	4394,6	237,0	485,5	915,8	746,4
7	6082,0	3918,4	593,9	1208,9	4433,6	3482,5
8	4235,1	2739,5	351,1	762,2	2131,9	1885,6
9	6646,9	4283,9	783,8	1638,6	3599,2	3111,0
10	2535,0	1644,1	129,2	299,5	818,1	1314,1
11	7518,6	4889,6	593,3	1354,8	2191,0	3446,8
12	6330,7	4109,1	229,3	520,6	794,6	1533,5
13	2975,0	1878,5	115,1	257,7	545,3	1001,7
14	2742,5	1792,6	86,1	205,1	202,4	391,5
15	2459,5	1653,6	131,2	287,1	398,8	735,0
16	1604,6	1057,6	59,7	144,5	333,9	524,0
17	8593,5	5577,7	222,5	500,9	966,5	1477,0
18	16768,0	10837,0	1113,3	2433,8	5006,0	4802,0

El coeficiente de ajuste del modelo  $R^2$  estadístico indica que el modelo explica la variabilidad de la intensidad corregida para un determinado metal en el porcentaje que se muestra en la tabla 11. El  $R^2$  ajustado para los grados de libertad es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes y tiene un valor menor.

Tabla 11:  $R^2$  considerando los efectos de orden 1 y orden 2.

Elemento, $\lambda$ nm	Efectos principales		Efectos de Orden 2	
	$R^2$ / %	$R^2$ (ajustado para g.de l.) / %	$R^2$ / %	$R^2$ (ajustado para g. de l.) / %
Ag 328,068	64,4	44,9	97,3	76,0
Ag 338,289	64,8	45,6	94,3	75,7
Au 242,795	74,2	60,1	91,2	62,4
Au 267,595	71,9	56,6	90,4	53,7
Cd 214,440	70,0	53,6	97,7	90,3
Cd 226,502	69,8	56,4	97,2	90,0
Cu 324,752	59,9	38,0	77,0	2,3
Cu 327,393	59,9	38,0	77,2	2,9
Ni 231,604	73,3	58,8	91,3	63,0
Ni 232,003	72,01	56,34	90,4	59,0
Zn 202,548	72,94	58,17	97,3	88,5
Zn 213,857	71,06	55,27	97,1	87,8

Se realizó un estudio de las cartas Pareto para los efectos principales y las interacciones de orden dos para las dos líneas más sensibles de cada uno de los metales. Cada carta Pareto muestra el valor de los efectos estimados en orden decreciente de magnitud. La longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado que es el efecto estimado dividido por su error estándar. La línea vertical permite decidir que efectos son estadísticamente significativos al nivel de confianza del 95%. En las figuras 3-8 se encuentran las cartas Pareto para los diferentes metales estudiados.

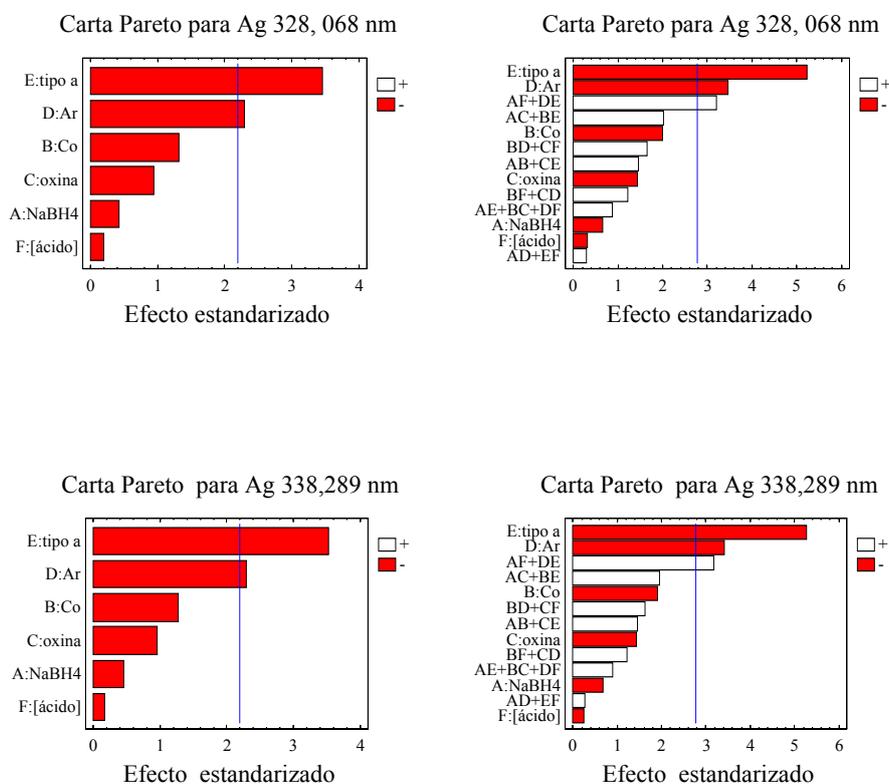


Fig. 3: Cartas Pareto para los efectos principales y para las interacciones de orden 2 para las dos líneas principales de la Ag.

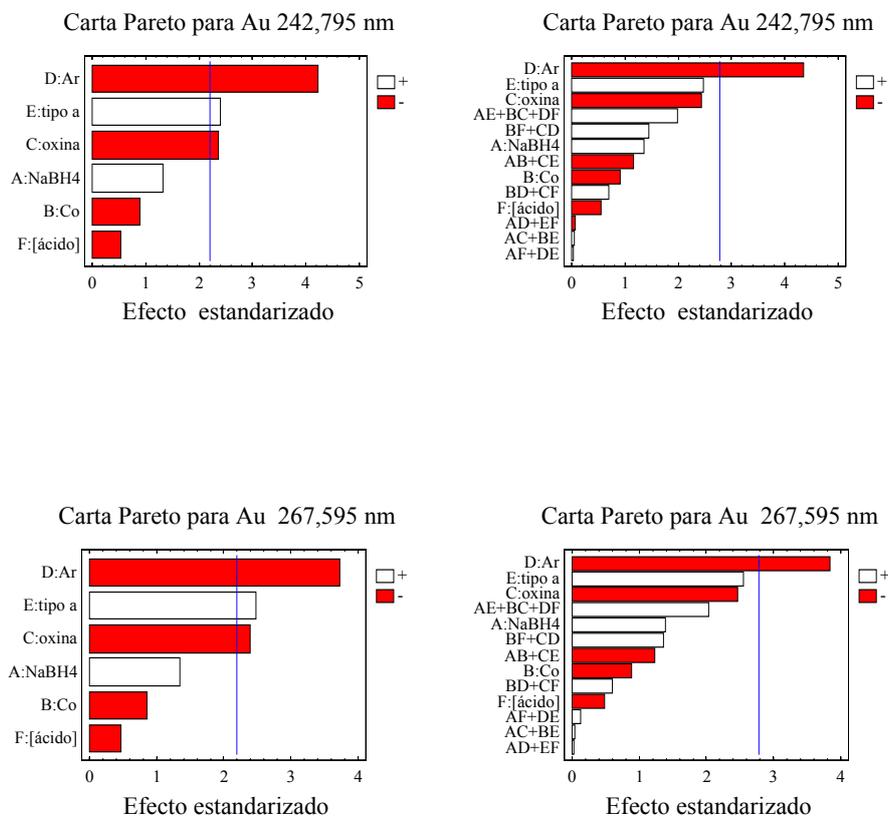


Fig. 4: Cartas Pareto para los efectos principales y para las interacciones de orden 2 para las dos líneas principales del Au.

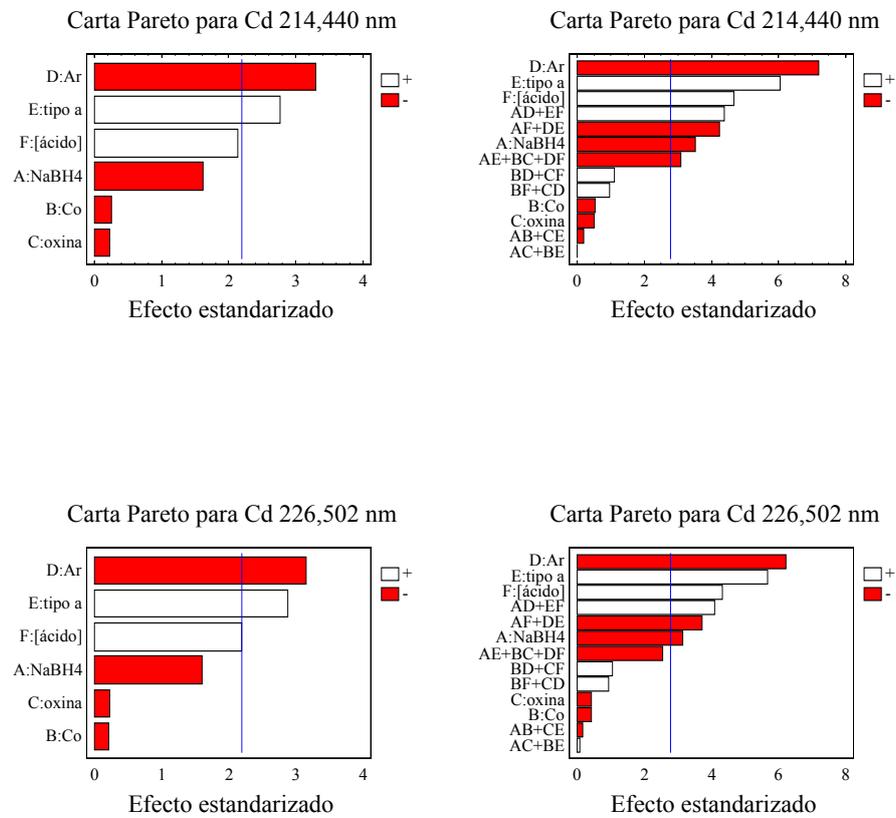


Fig. 5: Cartas Pareto para los efectos principales y para las interacciones de orden 2 para las dos líneas principales del Cd.

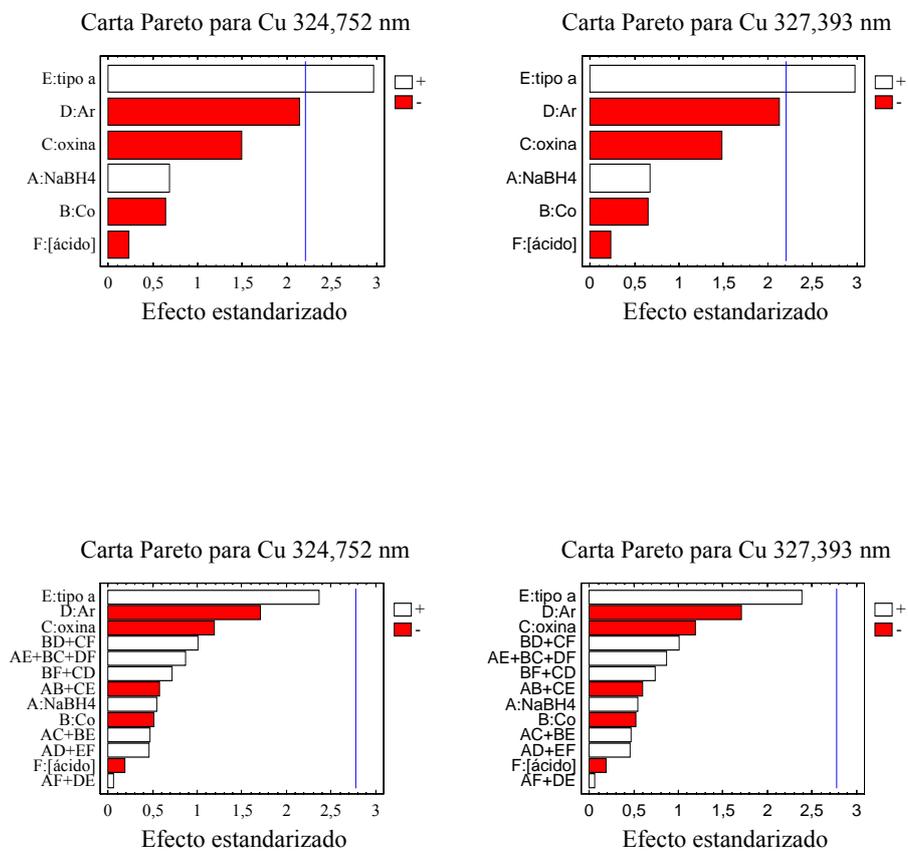


Fig. 6: Cartas Pareto para los efectos principales y para las interacciones de orden 2 para las dos líneas principales del Cu.

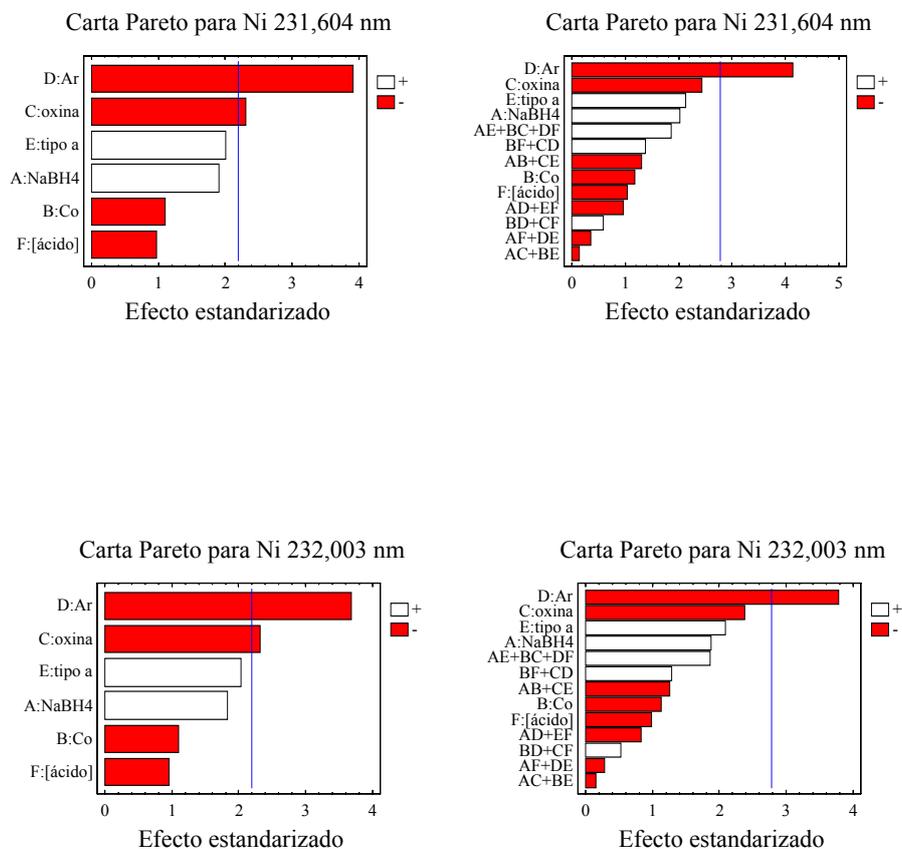


Fig. 7: Cartas Pareto para los efectos principales y para las interacciones de orden 2 para las dos líneas principales del Ni.

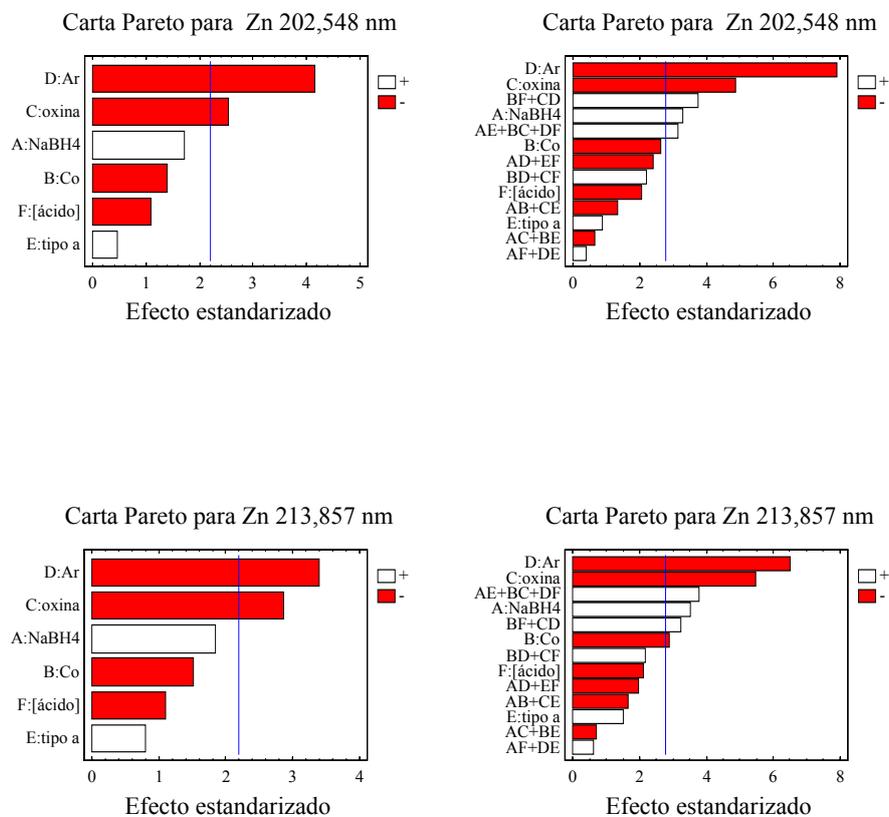


Fig. 8: Cartas Pareto para los efectos principales y para las interacciones de orden 2 para las dos líneas más importantes del Zn.

Tras un estudio de las cartas Pareto se encontró que los factores que aparecen como significativos en la determinación son: la concentración del ácido, el tipo de ácido, la concentración de oxina y el flujo de Ar.

El ácido nítrico resulta ser más adecuado que el ácido clorhídrico para la determinación de todos los metales menos para la Ag, por ese motivo fue el escogido para los experimentos. La concentración de Co no es significativa y se mantendrá en el nivel más bajo (1 µg/L). Además, aparecen diversos términos de interacción entre los factores; esto aconseja proseguir la optimización del método empleando modelos que tengan en cuenta las curvaturas de las superficies de respuesta.

### **3.2.2.2 Optimización de los factores que afectan a la determinación**

Para conocer la superficie de respuesta se realizó un diseño de experimentos composicional ortogonal de  $2^4 +$  estrella. El diseño (tabla 12) tiene 11 grados de libertad que son el número de comparaciones independientes que se encuentran disponibles para estimar un parámetro específico. Los factores incluidos en el diseño fueron: la concentración de ácido nítrico (rango 0,3 - 0,6 M), la concentración de oxina (rango del diseño composicional 70 - 200 µg/L), la concentración de borohidruro sódico (rango del diseño composicional 1 - 2 %) y el flujo de Ar (rango del diseño composicional 0,45 - 0,85 L/min). El objetivo es maximizar la intensidades corregidas para Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn.

Tabla 12: Diseño de experimentos composicional ortogonal  $2^4$  + estrella

Exp.	[Ácido] (M)	[Oxina] (mg/L)	[NaBH <sub>4</sub> ]( %)	Ar (L/min)
1	0,45	135	1,5	0,65
2	0,3	70	1	0,45
3	0,6	70	1	0,45
4	0,3	200	1	0,45
5	0,6	200	1	0,45
6	0,3	70	2	0,45
7	0,6	70	2	0,45
8	0,3	200	2	0,45
9	0,6	200	2	0,45
10	0,3	70	1	0,85
11	0,6	70	1	0,85
12	0,3	200	1	0,85
13	0,6	200	1	0,85
14	0,3	70	2	0,85
15	0,6	70	2	0,85
16	0,3	200	2	0,85
17	0,6	200	2	0,85
18	0,23	135	1,5	0,65
19	0,67	135	1,5	0,65
20	0,45	38,6	1,5	0,65
21	0,45	231,4	1,5	0,65
22	0,45	135	0,76	0,65
23	0,45	135	2,24	0,65
24	0,45	135	1,5	0,35
25	0,45	135	1,5	0,95
26	0,45	135	1,5	0,65

Los resultados obtenidos referidos a las intensidades corregidas para cada elemento a distintas longitudes de onda se encuentran en las tablas 13 y 14.

*Tabla 13: Variables de respuesta: Intensidades corregidas para Ag, Au y Cd.*

Exp.	Ag 328,068 nm	Ag 338,289 nm	Au 242,795 nm	Au 267,595 nm	Cd 214,440 nm	Cd 226,502 nm
1	254,6	58,2	3866,9	1950	18314,7	14423,4
2	-68,2	-11,4	3595,5	1852,6	9968	8407,7
3	75,7	29,7	1223	622,3	1724,3	1405,3
4	580,3	207,5	4124,8	2161,4	11729,3	10224
5	243,8	85,8	1177,4	588,3	2225,7	1826,8
6	-75,8	-11,4	5715	2918,2	13720	11211,4
7	212,8	72,4	2946	1481,1	16634,1	12891,7
8	594,9	172,3	3523,9	1819,9	8124	6756
9	128,1	71	663,7	333,5	8399	5959
10	-144,3	-11	4718,5	2513,5	17813	15656,1
11	79,1	14	726,6	375,5	2957,8	2585,8
12	345,9	111,2	2414,6	1326,3	16894,1	14940,3
13	265,6	80,6	183,7	21,2	3024,1	2665,2
14	-233,5	-75,4	4435,8	2377,9	12949,1	11145,6
15	818,3	305,4	2209,8	1159	38984,8	32803,3
16	780,8	263,7	3582,1	1920	12943,7	11477,4
17	1118,6	418,9	247,8	119,8	56352,6	48050
18	789,4	308,2	5804,4	3021,5	15206,6	12918,2
19	710,5	218,8	1247,8	636,5	34912,5	28034,1
20	1124,2	385,9	3406,5	1742,1	41342,2	22970,9
21	1786,9	606,5	4846,8	2485,6	49789,5	40425,7
22	-291,9	-89,5	448,1	219,3	20441,8	17283,9
23	710,3	279,6	5415,4	3023	33270,5	27046,3
24	76,4	18,4	1898,4	961,1	2895,1	2358,2
25	175,8	71,0	4021,7	2180,4	16719,2	14652,4
26	382,9	173,7	5054,1	2617,4	28530,3	23315,5

Tabla 14: Variables de respuesta: Intensidades corregidas para Cu, Ni y Zn.

Exp.	Cu 324,752 nm	Cu 327,393 nm	Ni 231,604 nm	Ni 232,003 nm	Zn 202,548 nm	Zn 213,857 nm
1	17927,8	11856,5	2659,5	1263,2	5637,9	4364,0
2	12060,8	8115,8	1689,1	817,3	4957,5	4020,1
3	3381,5	2281	125,1	53,7	194,6	145,3
4	14123,2	9457,8	1384,8	647,1	3715,3	2946,1
5	4731,9	3203,3	140,0	89,0	196,5	140,6
6	19478,9	13165,6	3542,1	1680,7	10003,0	7680,6
7	8008,6	5419,4	1056,7	479,1	2759,5	1979,2
8	11835,3	7897,5	1766,3	849,6	4403,1	3501,1
9	5328,8	3298,9	727,4	350,0	1760,6	1246,9
10	23774,7	15880,2	3098,0	1489,1	7470,2	6774,5
11	6221,6	4217,0	253,7	108,6	307,1	256,9
12	13037,3	8810,5	1365,9	665,3	2615,7	2386,2
13	6213,8	4184,8	183,8	47,4	13,2	-13,0
14	23330,2	15516,1	4033,0	1931,7	9045,0	8191,6
15	30028,1	19835,8	4289,1	1966,2	7361,9	6047,8
16	20890,9	13770,3	3194,1	1498,9	6982,4	6128,7
17	28552,1	18787,4	3603,3	1646,4	4654,6	3774,8
18	23282,4	15400,5	2721,6	1266,5	8040,4	6676,1
19	16393,2	10832,7	1244,1	564,9	1784,8	1304,8
20	41085,5	24680,3	4876,2	2248,5	11714,1	9000,1
21	31908,5	20986,0	3319,5	1488,7	7025,8	5297,1
22	14387,1	1159,3	729,3	365,1	973,2	766,0
23	39826	14630,1	7594,9	3451,8	17689,4	13475,9
24	3248,6	1757,9	320,4	144,1	1608,2	1198,1
25	16995	12810,7	3025,7	1425,2	5709,5	5123,3
26	29144,4	15332,6	4178,8	1935,8	9235,8	6987,5

En la tabla 15 se muestra el coeficiente de ajuste del modelo  $R^2$  sin ajustar y ajustado a los grados de libertad. Como se puede apreciar en la tabla 15 los ajustes son mejores teniendo en cuenta las interacciones de orden 2.

*Tabla 15:  $R^2$  para efectos principales y teniendo en cuenta los efectos de orden 2.*

$\lambda/\text{nm}$	Efectos principales		Efectos de Orden 2	
	$R^2 / \%$	$R^2$ (ajustado para g. l.) / %	$R^2 / \%$	$R^2$ (ajustado para g. l.) / %
Ag 328,068	28,8	15,2	85,9	67,9
Ag 338,289	28,3	14,7	82,9	61,1
Au 242,795	64,6	57,9	78,9	52,1
Au 267,595	65,1	58,4	78,0	50,1
Cd 214,440	26,1	12,0	82,9	61,1
Cd 226,502	29,8	16,4	80,0	54,5
Cu 324,752	38,9	27,3	87,1	70,6
Cu 327,393	45,3	34,8	91,4	80,4
Ni 231,604	57,1	49,0	85,7	67,4
Ni 232,003	58,6	50,7	86,4	69,2
Zn 202,548	58,1	50,2	82,5	60,3
Zn 213,857	75,4	64,3	84,4	64,6

A continuación se muestran los gráficos de superficie de respuesta que representan una estimación de la intensidad corregida como función del valor de las variables más influyentes para cada metal. La altura de la superficie representa el valor de la intensidad corregida; los otros dos factores se mantienen constantes y toman valores en el centro del diseño. En las figuras 9-14 pueden verse las gráficas de las superficies de respuesta para los diferentes elementos.

Al realizar el estudio composicional, se tuvieron en cuenta los dos factores más influyentes en la determinación de la plata que fueron el  $\text{NaBH}_4$  y la oxina. El ácido y el Ar se mantuvieron constantes en un nivel intermedio (concentración de HCl de 0,45 mol/L y un flujo de Ar de 0,65 mL/min). Los valores de intensidad corregida óptima se encuentran cuando el  $\text{NaBH}_4$  está en una concentración intermedia y la oxina se encuentran en su nivel alto.

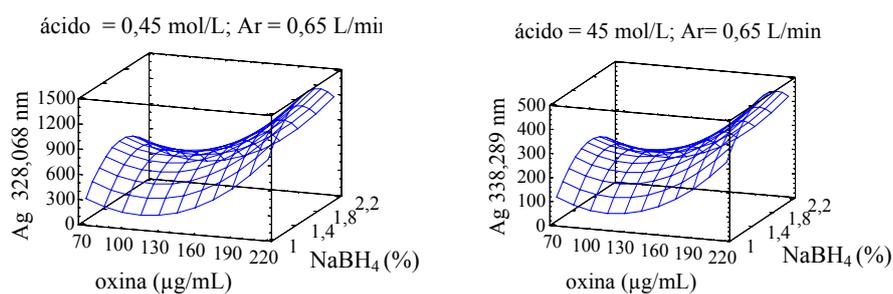


Fig 9: Superficies de respuesta para las dos líneas principales de la Ag.

En el caso del Au los dos factores que resultaron más influyentes fueron la concentración de ácido y de borohidruro, obteniéndose los mayores valores de intensidad corregida para concentraciones bajas de ácido y elevadas de  $\text{NaBH}_4$ .

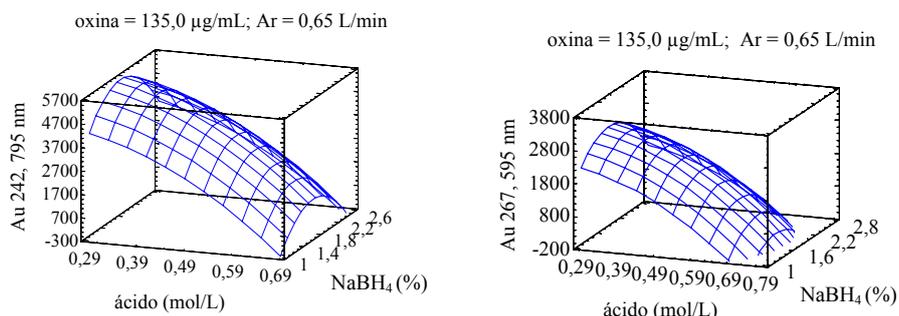


Fig 10: Superficies de respuesta para las dos líneas principales del Au.

Los factores más significativos para el Cd fueron el flujo de Ar y la concentración de NaBH<sub>4</sub>. Los mejores valores de intensidad corregida se consiguieron para flujos elevados de Ar y concentraciones de NaBH<sub>4</sub> en su nivel más alto.

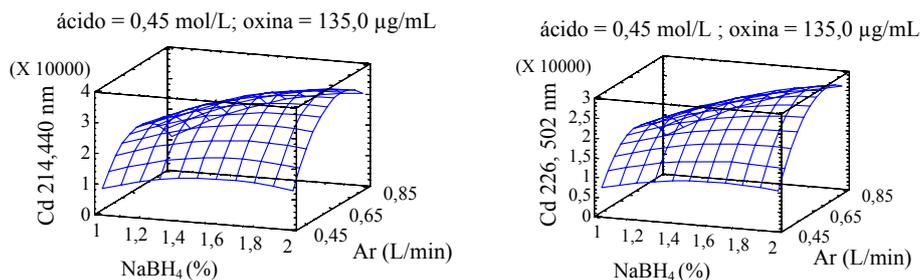


Fig. 11: Superficies de respuesta para las dos líneas principales del Cd.

En el caso del cobre aparecen tres factores importantes: el flujo de Ar, la concentración de NaBH<sub>4</sub> y la concentración de ácido. Se puede apreciar que los valores de las intensidades corregidas son más elevados para concentraciones de reductor en su nivel alto (en torno al 2%), concentraciones bajas de ácido (en torno a 0,2 M) y flujos de Ar 0,7 mL/min.

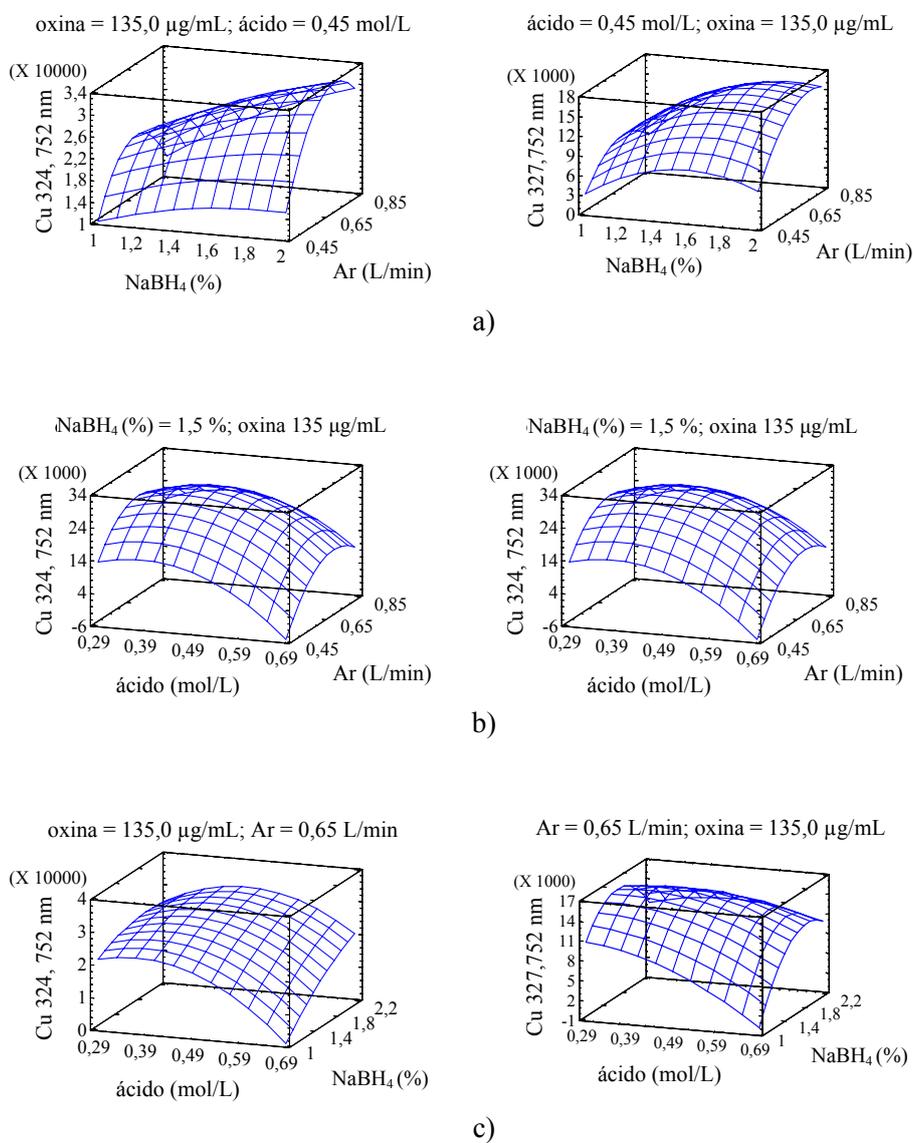


Fig. 12 : Superficies de respuesta para las dos líneas principales del Cu: a) Se varía la concentración de boro hidruro sódico y el flujo de Ar, b) Se varían la concentración de ácido y la concentración de reductor, c) Se varían la concentración de ácido y el flujo de Ar.

Los factores más significativos tanto para el Ni como para el Zn fueron la concentración de ácido y la concentración de reductor: los mejores valores de intensidad corregida se obtuvieron para concentraciones de ácido bajas (en torno a 0,35 M) y concentraciones de reductor elevadas (en torno a 2,2%).

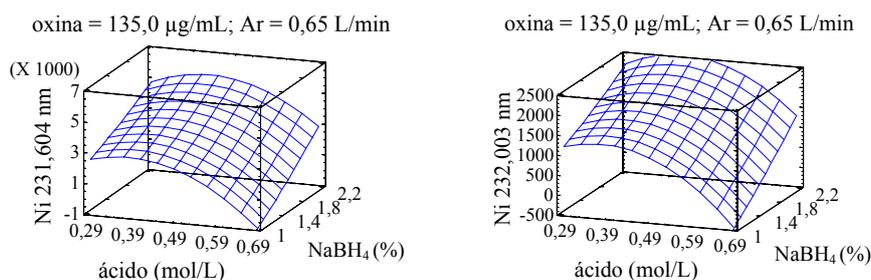


Fig. 13: Superficie de respuesta para las dos líneas principales del Ni.

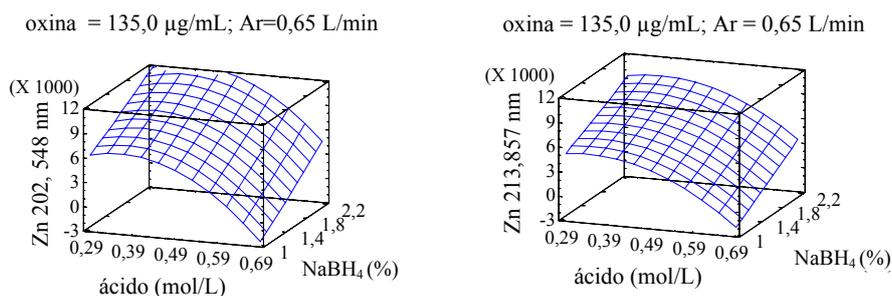


Fig. 14: Superficie de respuesta para las dos líneas principales del Zn.

El modelo para cada metal proporciona la combinación de los niveles de los factores que genera la máxima intensidad para los analitos en la región indicada. Como se puede apreciar en la tabla 16 los ajustes son mejores teniendo en cuenta las interacciones de orden 2. La tabla 17 muestra las intensidades óptimas que proporcionan las ecuaciones teniendo en cuenta las interacciones de segundo orden. Se observa tanto en las figuras 9-14 como en la tabla 17 que existe una

coincidencia entre los resultados obtenidos para las dos líneas principales de cada elemento.

Tabla 16: Condiciones óptimas de determinación para cada metal.

	[Ácido] (M)	[Oxina] ( µg/L)	[Na BH <sub>4</sub> ] (%)	Ar (L/min)	Valor óptimo de intensidad predicho
Ag 328,068 nm	0,23	231,2	1,6	0,64	1806,2
Ag 338,289 nm	0,23	231,0	1,6	0,64	590,9
Au 242,795 nm	0,23	38,6	1,9	0,67	6388,0
Au 267,595 nm	0,23	44,5	1,9	0,69	3284,3
Cd 214,440 nm	0,67	231,4	2,2	0,70	58744,2
Cd 226,502 nm	0,67	230,5	2,2	0,85	54397,9
Cu 324,752 nm	0,45	39,5	2,2	0,75	43745,1
Cu 327,393 nm	0,46	38,6	2,2	0,76	28227,1
Ni 231,604 nm	0,42	38,6	2,2	0,78	7116,0
Ni 232,003 nm	0,39	38,6	2,2	0,79	3289,8
Zn 202,548 nm	0,35	38,6	2,2	0,71	16322,4
Zn 213,857 nm	0,33	38,6	2,2	0,75	13176,5

A partir de los datos anteriores se hallaron las intensidades máximas para la determinación conjunta de Au, Cd, Cu, Ni y Zn. Se excluyó la Ag porque su sensibilidad es baja en comparación y sus condiciones óptimas son diferentes a las de los otros metales. El procedimiento utilizado determina la combinación de factores experimentales que optimiza simultáneamente varias respuestas. La función deseabilidad<sup>17</sup> (Desiderability) proporciona el porcentaje de aceptación en tanto por uno de la respuesta calculada con respecto a los objetivos; en este caso el objetivo fue obtener el máximo valor de intensidad corregida para cada uno de los metales y por tanto maximizar la función de conveniencia. La tabla 17 muestra la combinación de los niveles de los factores que maximiza la función de deseabilidad<sup>17</sup> (Desiderability) en la región indicada, es decir la combinación de los factores a la que se alcanza el óptimo.

*Tabla 17: Condiciones óptimas de la determinación conjunta Au, Cd, Cu, Ni y Zn.*

Factor	Valor óptimo
[ácido] (M)	0,43
[oxina] (mg/L)	38,6
[NaBH <sub>4</sub> ] (%)	2,2
Ar (L/min)	0,74

A continuación (Figura 15) se muestran los gráficos de superficie de respuesta para la deseabilidad en función de los distintos factores. En cada gráfico se varían dos factores y los otros dos se mantienen constantes y toman valores en el centro del dominio. En ellos se aprecia como la función de deseabilidad alcanza su máximo valor cuando se aproxima a los valores óptimos de los factores.

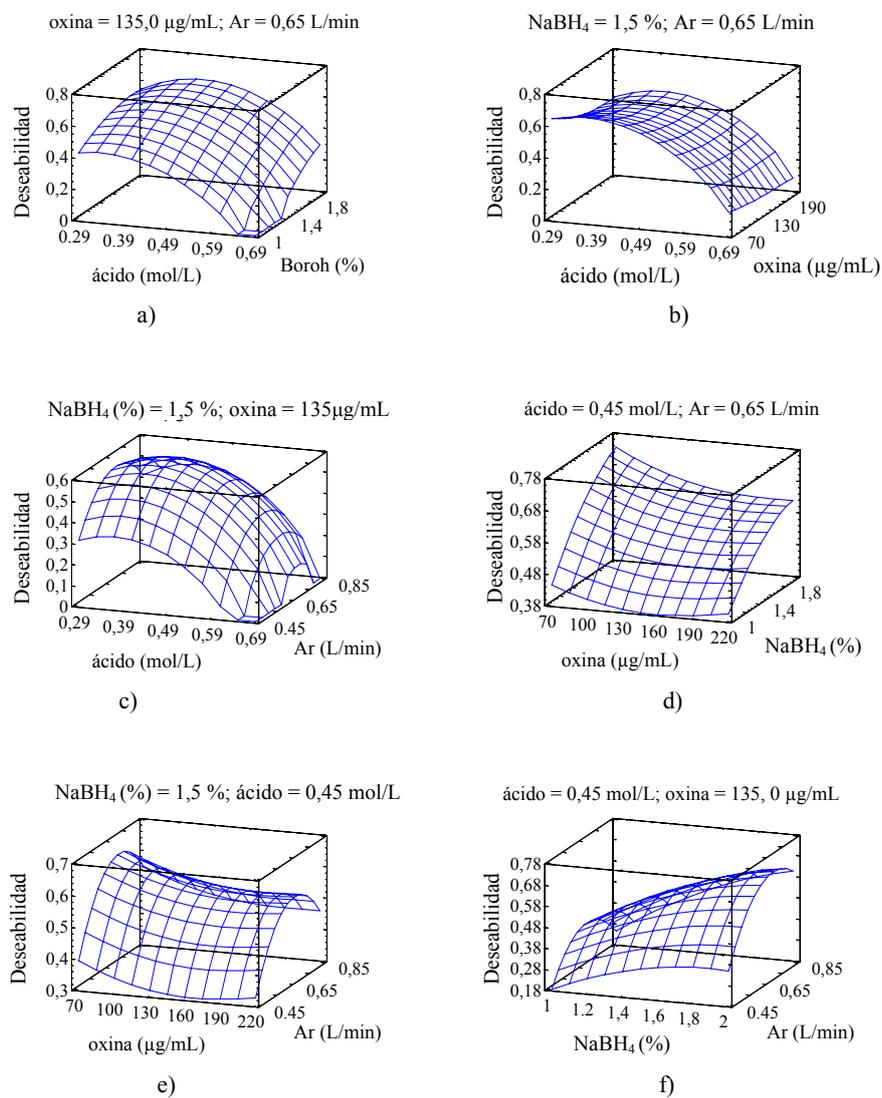


Fig. 15 : Gráficos de superficie de respuesta de la deseabilidad en función de: a) Las concentraciones de ácido y borohidruro sódico; b) Las concentraciones de ácido y oxina; c) La concentración de ácido y el flujo de Ar; d) La concentración de oxina y borohidruro sódico; e) La concentración de oxina y el flujo de Ar; f) La concentración de borohidruro sódico y el flujo de Ar.

La tabla 18 muestra el valor óptimo de intensidad que predice el modelo en las condiciones óptimas.

*Tabla 18: Valor óptimo predicho de intensidad corregida para cada elemento.*

<b>Respuesta</b>	<b>Valor óptimo predicho</b>
Ag 328,068 nm	4935,2
Ag 338,289 nm	2630,5
Au 242,795 nm	3951,5
Au 267,595 nm	2882,8
Cd 214,440 nm	43734,4
Cd 226,502 nm	23138,1
Cu 324,752 nm	7070,3
Cu 327,393 nm	3269,1
Ni 231,604 nm	15846,5
Ni 232,003 nm	12559,3

### 3.2.3 Características analíticas

A continuación se estudiarán las características analíticas para la determinación simultánea de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn. Los resultados aparecen recogidos en la tabla 19 y están comparados con los resultados para nebulización convencional obtenidos en las mismas condiciones.

#### 3.2.3.1 Rectas de calibrado.

En la tabla 19 se recogen los valores correspondientes a las rectas de calibrado obtenidas a partir de patrones de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn preparados en HCl 0,43 M.  $I$  representa la intensidad de la emisión correspondiente a cada concentración de patrón.

No se muestran más líneas de emisión para la plata porque sólo para la longitud de onda de 243, 778 nm se obtuvo una respuesta lineal.

#### 3.2.3.2 Sensibilidad en la determinación conjunta de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn mediante HG-ICPOES.

La sensibilidad de un método analítico es su capacidad para discernir pequeñas variaciones en la concentración de analito. Se estudió la sensibilidad del método considerando: la pendiente de la curva de calibrado ( $m$ ) y la desviación estándar del blanco ( $SD$ ) calculada a partir de 11 medidas del mismo. Los resultados obtenidos para el Límite de Detección ( $LOD = 3SD / m$ ) y el Límite de Cuantificación ( $LOQ = 10 SD / m$ ) se encuentran recogidos en la tabla 19.

Se observa que los límites de detección son menores de 10 µg/L para todos los elementos considerando las líneas más sensibles, excepto para la Ag cuya determinación se veía facilitada por la utilización de ácido clorhídrico en vez de nítrico.

### **3.2.3.3 Precisión de la determinación conjunta de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn.**

La precisión es la medida de la dispersión de los datos en torno a un valor central. Para determinar la precisión se realizaron 11 medidas de la misma muestra con una concentración de 0,30 mg/ L de cada metal. Se calcularon la media y la desviación estándar de las medidas. Con estos parámetros se calculó el coeficiente de variación (CV), obteniéndose un valor menor del 10%. El coeficiente de variación o desviación estándar relativa se define como:

$$CV = 100 \frac{SD}{x} \text{ Ec. 2}$$

Los datos obtenidos se encuentran recogidos en la tabla 19:

Se consideró el método es preciso al ser los coeficientes de variación en todos los casos menores del 10%.

Tabla 19: Rectas de calibrado empleando nebulización o generación de vapor (GV), límites de detección; y coeficientes de variación (CV) para las líneas más sensibles de cada elemento.

Ag 243.778 nm	I = 425,2 [Ag] - 1,9	r = 0,999	LOD = 94,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,5 %
	I = 632,6 [Ag] - 6,9	r = 0,998	LOD = 50,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GV)	7,7%
Au 242.795 nm	I = 3035,2 [Au] - 79,0	r = 0,998	LOD = 20,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,4 %
	I = 5155,9 [Au] - 24,9	r = 0,999	LOD = 6,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GV)	2,9 %
Au 267.595 nm	I = 2435,6 [Au] + 5,9	r = 0,999	LOD = 20,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,9 %
	I = 4125,7 [Au] + 275,8	r = 0,999	LOD = 8,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GV)	2,5 %
Cd 214.440 nm	I = 6396,5 [Cd] - 16,9	r = 0,999	LOD = 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,7 %
	I = 16432,0 [Cd] + 907,7	r = 0,995	LOD = 8,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GV)	8,5 %
Cd 226.502 nm	I = 6428,5 [Cd] - 22,7	r = 0,999	LOD = 2,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,6 %
	I = 15865,0 [Cd] + 877,2	r = 0,995	LOD = 6,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GV)	5 %
Cu 324.752 nm	I = 14389,0 [Cu] + 30,2	r = 0,999	LOD = 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,9%
	I = 24589,0 [Cu] + 372,1	r = 0,999	LOD = 3,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GV)	3,1%
Cu 327.393 nm	I = 12069,0 [Cu] + 1414,9	r = 0,999	LOD = 7,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,7%
	I = 20113,0 [Cu] + 2760,8	r = 0,999	LOD = 4,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GV)	3,0%
Ni 231.604 nm	I = 3109,0 [Ni] + 12,5	r = 0,999	LOD = 6,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,0%
	I = 5913,3 [Ni] - 150,3	r = 0,998	LOD = 3,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GV)	4,1%
Ni 232.003 nm	I = 1303,7 [Ni] - 30,4	r = 0,999	LOD = 21,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,3%
	I = 2307,0 [Ni] - 87,3	r = 0,997	LOD = 5,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GV)	4,3%
Zn 202.548 nm	I = 5514,8 [Zn] + 47,4	r = 0,999	LOD = 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,5%
	I = 13601,0 [Zn] - 335,8	r = 0,999	LOD = 0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GV)	5,8 %
Zn 213.857 nm	I = 2885,7 [Zn] + 36,7	r = 0,999	LOD = 4,4 $\mu\text{g L}^{-1}$	0,7 %
	I = 11951,0 [Zn] - 267,2	r = 0,999	LOD = 1,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (GV)	5,8 %

### 3.2.4 Ampliación del método: Determinación de Sn.

Se decidió añadir al método un elemento que forma hidruros como puede ser el Sn, para poder comparar su comportamiento con el de los metales en futuros experimentos. Para ello se añadieron concentraciones de Sn de 0,05, 0,1, 0,2 y 0,3 mg/L de Sn a patrones que contenían concentraciones de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Zn

de 0,15, 0,3, 0,6 y 0,9 mg/L. Se hallaron las rectas de calibrado a patrones a los que no se había adicionado Sn y a patrones a los que si se les había añadido. Se aplicó un test t de comparación de pendientes con un nivel de significación de 0,05 a las rectas de calibrado de cada uno de los metales. Se encontró que no había diferencias significativas entre las pendientes al adicionar estaño en los patrones con respecto a aquellas que no lo llevaban. Por tanto, se concluyó que el método también es válido para determinar Sn.

### **3.2.5 Estudio de interferencias.**

Se estudió la influencia de la adición de concentraciones de 2 y 10 mg/L de: Fe, Cr, Mn, Mo, As, Pb, Ni, Cd, Sn, Sb, Au, Cu, Zn y Co sobre patrones que una concentración de 0,15mg/L de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn y 0,05 mg/L de Sn. La Ag se adicionó a un nivel de 2 mg/L ya que a concentraciones mayores se produjo precipitado. El efecto sobre la señal de emisión obtenida positivo o negativo en porcentaje se muestra en las tablas 20, 21 y 22 (por ejemplo la interferencia 10 mg/L de Fe hace que la señal de 0,15 mg/L de Au disminuya un 25,8 % con respecto a la señal de Au correspondiente a esa misma concentración en ausencia de Fe; esto aparece indicado en la tabla como -25,8). Si la variación es inferior a un 10 % no se considera interferencia y no aparece recogida en las tablas.

Tabla 20: Estudio de posibles interferencias en las señales de emisión de Au, Cd y Cu.

Interferente	Ag 243,778 nm	Au 242,795 nm	Au 267,595 nm	Cd214,440 nm	Cd 226,502 nm
[Fe] = 2 mg/L	-	-	-	-	-
[Fe] =10mg/L	-	-25,8	-18,9	-23	-22,7
[Cr] = 2 mg/L	-	-	-	-	-
[Cr] =10mg/L	-	-	-	-	-
[Al] = 2mg/L	-	-	-	-	-
[Al] =10mg/L	-	-	-	-12,9	-18,2
[Mn] =2mg/L	-	-	-	-	-
[Mn]=10mg/L	-	-	-	-	-
[Mo] = 2mg/L	-	-	-	-	-
[Mo]=10mg/L	-	-	-	-	-
[As] = 2 mg/L	-21,1	-	-	-	-
[As] =10mg/L	-26,4	-	-	-	-
[Pb] = 2 mg/L	-	-42,5	-33,2	-24,6	-24,8
[Pb]=10 mg/L	-	-68,1	-56,5	-49,7	-49,5
<b>[Ni] = 2 mg/L</b>	<b>-20,2</b>	<b>-79,5</b>	<b>-67,5</b>	<b>-73,2</b>	<b>-73,1</b>
<b>[Ni]=10 mg/L</b>	<b>+45,3</b>	<b>-90,8</b>	<b>-76,3</b>	<b>-88,3</b>	<b>-88,4</b>
[Cd] =2 mg/L	+49,6	-	-	-	-
[Cd]=10mg/L	+54,4	-51,5	-44,3	-	-
[Sn] =2 mg/ L	-	-	-	-	-
[Sn]=10 mg/L	-	-	-	-	-
[Sb]=2 mg / L	-	-	-	-	-
[Sb]=10 mg/L	-	-	-	-33,4	-22,5
[Ag] = 2mg/L	-	-48,3	-36,4	-	-
[Au] =2 mg/L	-27	-	-	-30,3	-33,3
[Au]=10mg/L	-54,3	-	-	-87,5	-88,1
<b>[Cu] = 2mg/L</b>	<b>-34,6</b>	<b>-69,1</b>	<b>-55,9</b>	<b>-58,3</b>	<b>-58,4</b>
<b>[Cu]=10mg/L</b>	<b>-34,8</b>	<b>-94,8</b>	<b>-76,1</b>	<b>-86,5</b>	<b>-86,5</b>
[Zn] = 2 mg/L	-	-	-	-	-
[Zn] =10mg/L	-	-35,5	-27,4	-	-
[Co] =2mg/ L	-	-	-	-	-
[Co]=10mg/L	-41,2	-50,9	-40,8	-30,4	-30,8

*Tabla 21: Estudio de posibles interferencias en las señales de emisión de Cu y Ni.*

Interferente	Cu	Cu	Ni	Ni
	324,752 nm	327,393nm	231.604 nm	232.003 nm
[Fe] = 2 mg/L	-	-	-	-
[Fe] =10 mg/L	-20,1	-15,2	-	-
[Cr] = 2 mg/L	-	-	-	-
[Cr] = 10 mg/L	-	-	-	-
[Al] = 2mg/L	-	-	-	-
[Al] = 10 mg/L	-	-	-	-
[Mn] = 2 mg/L	-	-	-	-
[Mn]=10 mg/L	-	-	-	-
[Mo] = 2 mg/L	-	-	-	-
[Mo] = 10 mg/L	-	-	-	-
[As] = 2 mg/L	-	-	-	-
[As] = 10 mg/ L	-	-	-	-
[Pb] = 2 mg/L	-26,8	-22,4	-	-
[Pb] =10 mg/L	-56,5	-45,5	-32,6	-33,3
<b>[Ni] = 2 mg/ L</b>	<b>-85</b>	<b>-69</b>	-	-
<b>[Ni]=10 mg/L</b>	<b>-93,3</b>	<b>-75,8</b>	-	-
[Cd] = 2 mg/L	-	-	+114	+111,1
[Cd] = 10 mg/L	-51,3	-41,8	+127,7	+122,6
[Sn] = 2 mg/ L	-	-	+35,4	+32,7
[Sn] = 10 mg/ L	-	-	+24,4	+26,5
[Sb] = 2 mg / L	-	-	-	-
[Sb] = 10 mg/L	-22,3	-17,8	-	-
[Ag] = 2 mg/L	-	-	-	-
[Au] =2 mg/L	-	-	-31,4	-33,2
[Au] = 10 mg/L	-94,6	-76,3	-89,1	-86
<b>[Cu] = 2 mg/L</b>	-	-	<b>-53,9</b>	<b>-54,9</b>
<b>[Cu] = 10 mg/L</b>	-	-	<b>-87,9</b>	<b>-84,7</b>
[Zn] = 2 mg/L	-	-	49,2	51,7
[Zn] = 10 mg/L	-	-	-	-
[Co] = 2 mg/ L	-	-	-21,5	-21,3
[Co] = 10 mg/L	-48,1	-39,6	-68,7	-70,3

*Tabla 22: Estudio de interferencias en las señales emisión de Sn y Zn*

Interferente	Sn	Sn	Zn	Zn
	189.927nm	235.485 nm	202.548 nm	213.857 nm
[Fe] = 2 mg/L	-	+39,9	-	-
[Fe] =10 mg/L	-	+89,4	-	-
[Cr] = 2 mg/L	-	-	-	-
[Cr] = 10 mg/L	-	-	-	-
[Al] = 2mg/L	-	-	-	-
[Al] = 10 mg/L	-	-	-	-
[Mn] = 2 mg/L	-	-	-	-
[Mn]=10 mg/L	-	-	-	-
[Mo] = 2 mg/L	-	-	-	-
[Mo] = 10 mg/L	-	-	-	-
[As] = 2 mg/L	-	-	-	-
[As] = 10 mg/ L	-	-	-	-
[Pb] = 2 mg/L	-	-	-44,4	-44,5
[Pb] =10 mg/L	-	-	-70,7	-71,9
<b>[Ni] = 2 mg/ L</b>	<b>-35,4</b>	<b>-31</b>	<b>-78,9</b>	<b>-77,9</b>
<b>[Ni]=10 mg/L</b>	<b>-72,8</b>	<b>-69,6</b>	<b>-94,7</b>	<b>-93,8</b>
[Cd] = 2 mg/L	-	-	-21,8	-23,6
[Cd] = 10 mg/L	-	-	-53	-51,5
[Sn] = 2 mg/ L	-	-	-	-
[Sn] = 10 mg/ L	-	-	-	-
[Sb] = 2 mg / L	-	-	-	-
[Sb] = 10 mg/L	-	-	-32,3	-34,9
[Ag] = 2 mg/L	-	-	-	-
[Au] =2 mg/L	-23	-23,9	-	-
[Au] = 10 mg/L	-45,9	-44	-87,7	-87,8
<b>[Cu] = 2 mg/L</b>	-	-	<b>-26,4</b>	<b>-28,9</b>
<b>[Cu] = 10 mg/L</b>	<b>-28,9</b>	<b>-27,3</b>	<b>-86,8</b>	<b>-89,2</b>
[Zn] = 2 mg/L	-	-	-	-
[Zn] = 10 mg/L	-	-	-	-
[Co] = 2 mg/ L	-	-	-	-
[Co] = 10 mg/L	-	-	-41,5	-44,1

Se observó la existencia de interferencias espectrales poco importantes en las determinaciones de As 228,811 nm y Cd 228,802 nm; y de Sb 231,590 nm y Ni

231,604 nm. Estas interferencias podían solucionarse fácilmente al comparar los resultados obtenidos para distintas líneas de cada elemento.

Las interferencias en la formación del hidruro presentan mayor transcendencia dependiendo del elemento, y a medida que aumenta la concentración del interferente se vuelven más importantes. A destacar las interferencias provocadas por un incremento en las concentraciones de Ni y Cu. Las interferencias de Au presentan un menor interés por ser un elemento minoritario. Cualquier aplicación de los métodos de generación de vapor de metales tendría que implicar un control muy estricto de las interferencias o unas condiciones de reducción muy drásticas para facilitar la reacción de todos los elementos.

Además del Co, durante estos experimentos se observó la existencia de especies volátiles de Fe (línea 238,870 nm), Mo (línea 208,173 nm) y Cr (línea 267,711 nm). Se trata de uno de los pocos estudios en que se observan especies volátiles de Cr y Fe<sup>18,19</sup>. Las señales de Cr, Fe y Mo se muestran en las figuras 16, 17 y 18.

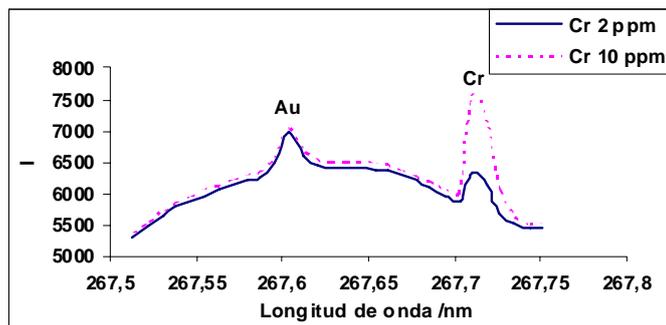


Fig 16: Señal de emisión de Cr 267, 771 próxima a Au 267,595.

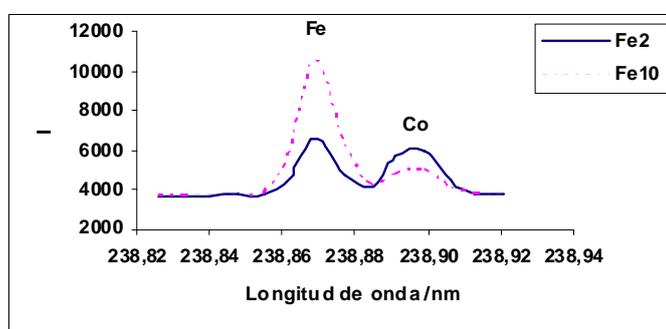


Fig 17: Interferencia de Fe 238, 870 nm sobre Co 238,889.

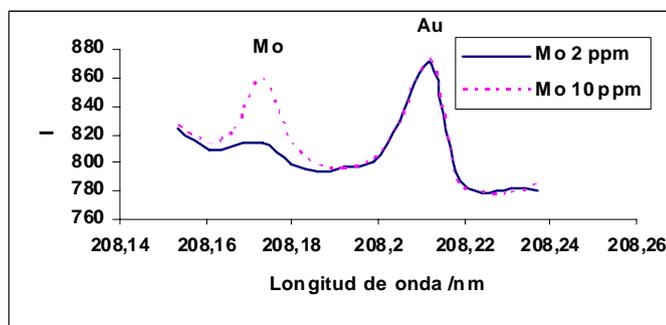


Fig 18 : Señal de emisión de Mo 208, 173 próxima a Au 208, 215.

### **3.3 DISCUSIÓN**

Durante este trabajo se ha optimizado y se han estudiado las características analíticas de la determinación conjunta de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn mediante generación de hidruros. Para el desarrollo del método fue necesario optimizar tanto el sistema de generación de hidruros como las condiciones de la reacción.

La generación y separación de las especies volátiles se llevó a cabo en un sistema de flujo continuo; este tipo de sistema es el más utilizado para la determinación de metales mediante generación de hidruros. Varios estudios muestran el uso de cámaras de spray como separadores gas-líquido, de esta forma las especies volátiles inestables son transportadas directamente a la unidad de detección evitando pérdidas durante el transporte de los analitos al detector<sup>20-22,10-12,23</sup>. El empleo de la cámara de spray como separador presenta el inconveniente del deterioro y del costo económico de las mismas, al estar en contacto con los reactivos y existir la presencia de precipitados. El problema de pérdidas durante el transporte también se puede resolver mediante el acortamiento del tubo de transferencia de Tygon y la sustitución parcial del mismo por un tubo de PTFE de un diámetro menor.

Se debe tener en cuenta la superficie en contacto con el medio de reacción ya que hay estudios que contemplan su efecto sobre el rendimiento de la reacción. Los separadores gas líquido y cámaras de spray utilizados en la bibliografía fueron mayoritariamente de vidrio aunque también se utilizaron separadores gas líquido de Ryton ®<sup>10-12,24,25</sup>. En este trabajo inicialmente se pretendió utilizar un separador gas líquido de membrana (PTFE) pero se substituyó por uno de vidrio ya que se encontró en la bibliografía que el PTFE sirve para recoger especies volátiles de plata<sup>5</sup>; además se produjo deposición de precipitado en el separador y las señales obtenidas fueron menores para Cd y Cu. Otro parámetro que fue optimizado fueron los flujos de muestra, reductor y desecho. Los dos primeros se mantuvieron en una relación 1:1 siendo ambos de 2,2 mL/min. El flujo de desecho

fue el mayor posible: 7,7 mL/min. Este flujo de desecho fue necesario para arrastrar las gotas que se forman en la interfase entre el sistema de generación de vapor y el plasma. El mismo problema también se encontró en estudios sobre el mecanismo de generación de hidruros de la Ag<sup>5</sup>; en este caso no incrementaron el flujo de la bomba sino que colocaron un filtro de papel en la conexión entre el separador gas líquido y la cámara de spray de forma que el líquido que moja el papel es expulsado fuera de la cámara de spray.

También se optimizaron las condiciones del medio de reacción. Durante los experimentos iniciales se hizo reaccionar una disolución acidificada de distintos metales con disoluciones de distintas concentraciones de reductor. El resultado de estas pruebas fue el recubrimiento del bucle de reacción y tubos contiguos de un precipitado oscuro y la obtención de señales de emisión muy bajas para los analitos. En la bibliografía se menciona la formación de precipitado durante la reacción de generación de hidruros de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn (también el Co). Una posible explicación para el precipitado es el paso de las especies volátiles moleculares a átomos libres y de átomos libres a coloides y macroprecipitados de forma demasiado rápida e impidiendo el transporte de las especies volátiles al plasma. Para mejorar la detección se optó por modificar el medio de reacción. El uso de surfactantes como el Triton X<sup>T100</sup> 5,11,12,14,15 y el CTAB<sup>26,27</sup> para mejorar la sensibilidad de la determinación de los metales está bastante extendido; otra opción es la adición de un agente complejante como la o-fenantrolina<sup>8,28</sup> y la 8-hidroxiquinoleína<sup>6</sup> y/o recubrimientos de Co<sup>6,14</sup>, Ni<sup>6,14</sup> o Pd<sup>14</sup>. Recientemente se han empleado también líquidos iónicos<sup>29-31</sup>. Durante esta tesis se añadieron a los patrones concentraciones fijas de 8-hidroxiquinoleína y Co. El efecto de la oxina sobre la reacción de generación de vapor es desconocido; se proponen dos posibilidades: que altere la tensión superficial de la disolución facilitando así la liberación de los vapores o que estabilice y facilite la formación de las especies volátiles. Además se adicionó Co tanto a los blancos como a los

patrones. El cobalto reacciona con el  $\text{NaBH}_4$  formando boruros metálicos que son de color oscuro y aceleran la reacción de generación de vapor. Posteriormente, se optimizaron las concentraciones de oxina, Co,  $\text{NaBH}_4$ , la acidez, se eligió el tipo de ácido, y el flujo de Ar utilizando para ello un diseño de screening (barrido) factorial para seleccionar las variables que tienen una influencia significativa en la determinación y un diseño compositivo ortogonal de  $2^4 +$  estrella para obtener los valores óptimos de los factores. Aunque la utilización de diseños de experimentos para la optimización de procesos analíticos presenta muchas ventajas, no ha sido un método utilizado en los estudios sobre generación de hidruros de metales de transición. Las condiciones óptimas para la determinación fueron: empleo de una concentración de Co de 1 mg/L, una concentración de oxina de 38,6 mg/L, una concentración de ácido clorhídrico de 0,43 mol/L, una concentración de  $\text{NaBH}_4$  del 2,2 % (m/v) y un flujo de Ar de 0,74 mL/min. La concentración de Co está muy próxima a la concentración que se utilizaba por H. W. Sun. y col <sup>6</sup> para la determinación de Cd y Zn mediante HG-AFS pero la concentración de 8-hidroxiquinoleína fue diez veces mayor; esto podría deberse al incremento en el número de metales a determinar y a la formación de mayores cantidades de precipitado. La concentración de ácido elegida se encontró en el intervalo 0,2 y 2 M que se cita en la bibliografía. La concentración de reductor fue superior a la utilizada en la mayoría de los estudios que se encuentra entre un 0,1 y un 1% (m/v). Se ha observado que un incremento en la concentración de reductor genera un incremento en la respuesta de los analitos, pero la concentración es demasiado elevada pudiendo provocar un comportamiento inestable en el atomizador y una peor separación gas-líquido.

Se obtuvieron rectas de calibrado con coeficientes de regresión, iguales o superiores a 0,995. Se amplió el método de determinación porque se comprobó que también sirve para determinar Sn y que la adición de Sn a los patrones no provoca un cambio significativo en las pendientes. Para ello se aplicó un test t de

comparación de pendientes (nivel de confianza del 95%). Los límites de detección estuvieron por debajo de los 10 µg/L para Au, Cd, Cu, Ni y Zn. El límite de detección para la Ag fue peor, esto podría deberse a que su determinación se veía facilitada por el uso de HCl en vez de HNO<sub>3</sub>. Los límites de este método en general fueron mejores que los obtenidos por A. S. Luna y col (2000)<sup>9</sup> y peores a los que aparecen en los estudios más recientes para estos metales que se encontraron en torno a 1 µg/mL. Esto podría deberse al empleo de separadores gas-líquido distintos y al número de metales diferentes determinados (superior al de otros estudios encontrados en la bibliografía) que requieren una aproximación de compromiso para las condiciones experimentales.

De todos modos, mediante este sistema se consiguió obtener un incremento de la sensibilidad con respecto a la nebulización convencional de 1,7 para el Au, de 2,6 para el Cd, de 1,7 para el Cu, de 1,9 para el Ni y 2,5 para el Zn. La sensibilidad obtenida para la línea 243,778 nm de la Ag fue equivalente a la que se obtiene cuando la introducción de la muestra se lleva a cabo mediante nebulización convencional.

Además se realizó un estudio de interferencias. Se observó la existencia de interferencias espectrales de As 228,811 nm sobre Cd 228,802 y de Sb 231,590 nm sobre Ni 231,604 nm. Este tipo de interferencias no suponen un problema porque se solucionan cambiando de línea espectral en las determinaciones.

Se deben destacar las interferencias en la formación del hidruro provocadas por un incremento en las concentraciones de Ni y Cu que fueron importantes para todos los metales y son más difíciles de evitar que las interferencias espectrales. Cualquier aplicación de los métodos de generación de vapor de metales tendría que implicar un control muy estricto de las interferencias o unas condiciones de reducción muy drásticas para facilitar la reacción de todos los elementos implicados.

Además del Co, durante este estudio se observó la existencia de especies volátiles de Fe (línea 238,870 nm), Mo ( línea 208,173 nm) y Cr (línea 267,711 nm). Se trata de uno de los pocos estudios en que se observan especies volátiles de Mo, Cr y Fe.

I. D. Brindle y col.<sup>32</sup> realizaron un estudio de interferencias sobre la determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Co, Ni y Zn. No resulta claro si las interferencias las estudian en patrones que incluyen varios analitos ó si lo hacen de uno en uno. Lo que sí está claro es que los patrones no contienen todos los elementos porque las condiciones de acidez utilizadas para Ag, Au y Cu son diferentes a las que utilizan para la determinación de Cu, Ni y Zn. La concentración de los metales en los patrones fue de 0,1 mg/L similar a la utilizada en esta tesis doctoral 0,15 mg/L, pero los resultados difieren bastante para concentraciones de interferente de 10 mg/L. Mientras que en esta tesis doctoral, se observó una interferencia química negativa del Zn sobre el Au y una interferencia positiva sobre el Cd, estos autores no encontraron interferencias del Zn sobre los metales añadiendo concentraciones de 20 mg/L, y obtuvieron para Cu y Cd interferencias negativas de Zn a concentraciones de 100 mg/L. Además mientras que en nuestro estudio el Ni supone una interferencia importante a concentraciones de 2 y 10 ppm para todos los analitos ellos sólo empiezan a apreciar una interferencia sobre las señales de emisión de los metales a partir de 300 mg/L. Otra diferencia importante es el efecto del Al sobre la señal del Cd; mientras que en nuestro estudio se produce una interferencia negativa a concentraciones de 10 mg/L de interferente, ellos no observan la existencia de interferencia.

Por tanto, podría ocurrir que la 8-hidroxiquinoleína no sólo mejore el rendimiento de la reacción sino que también incremente las interferencias al mejorar la reacción para otros analitos que pueda haber en el medio. Por otro lado, además de Co y Mo, esto permitió que se observaran especies volátiles de Cr y Fe que sólo fueron mencionadas anteriormente por P. Pohl y col.<sup>21</sup> La

aplicación de la generación de vapor a la determinación de Cr y Fe todavía no ha sido estudiada y sus condiciones óptimas y características analíticas se encuentran todavía sin caracterizar.

## **4. CONCLUSIONES**

Se estudiaron las condiciones para la determinación conjunta de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Zn y Sn mediante HG-ICPOES en presencia de concentraciones constantes de 8-hidroxiquinoleína y Co.

✓ En primer lugar tras la realización de los experimentos preliminares se seleccionaron los flujos de muestra, reductor y purga (2,2 mL/min, 2,2 mL/min y 7,7 mL/min), el tipo de separador gas-líquido (de vidrio), y la longitud del tubo de transferencia de las especies volátiles al ICP (61 cm; material PTFE).

✓ Se realizaron los experimentos correspondientes a un diseño de screening factorial  $2^{6-2}$  + dos puntos adicionales en el centro del diseño para seleccionar los factores más significativos en la determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn. Los factores más significativos fueron: la concentración de ácido, la concentración de hidroxiquinoleína, la concentración de borohidruro y el flujo de argón. El ácido nítrico fue el más adecuado para la determinación de todos los elementos excepto para la Ag; la concentración de Co elegida fue de 1 mg/L (nivel más bajo estudiado).

✓ Se optimizaron las condiciones de la determinación mediante un diseño compositivo ortogonal de  $2^4$  + estrella para obtener los valores óptimos de los factores. Las condiciones óptimas fueron: una concentración de oxina de 38,6 mg/L, una concentración

de ácido nítrico de 0,43 mol/L, una concentración de NaBH<sub>4</sub> del 2,2 % (m/v) y un flujo de Ar de 0,74 mL/min.

✓ Se comprobó la existencia de las especies volátiles de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn mediante la realización de medidas de los mismos substituyendo el NaBH<sub>4</sub> por Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

✓ Se estudió la linealidad del método para un intervalo de concentraciones entre 0,15 y 0,6 mg/L de los analitos y se encontraron coeficientes de regresión de 0,995 y superiores para la mayoría de las rectas.

✓ Se aplicó un test t de comparación de pendientes con un 95% de confianza a las rectas de calibrado añadiendo concentraciones de Sn en un rango de 0,05 a 0,3 mg/L y rectas a las que no se había añadido, para Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn. Se obtuvo que las pendientes fueron comparables para todos los metales por lo que se extendió la aplicación del método al Sn.

✓ Se estudió la sensibilidad del método y se obtuvieron valores de límite de detección inferiores a 10 µg/L para todos los metales excepto para la Ag cuya determinación se encontraba facilitada por el uso de ácido clorhídrico en vez de nítrico.

✓ Se estudió la precisión del método y se obtuvieron valores de CV menores del 10% para todos los elementos por lo que se puede concluir que el método es preciso.

✓ Se realizó un estudio de interferencias. Se observó la existencia de interferencias espectrales poco importantes en algunas líneas estudiadas (As 228,811 nm y Cd 228,802; Sb 231,590 nm y Ni 231,604 nm) e interferencias en la formación del hidruro entre las que destacan las interferencias provocadas por el Ni y el Cu. Por este motivo cabe destacar que aplicar métodos de generación de hidruros a la determinación de metales de transición debe implicar un control estricto de las interferencias. Además este estudio permitió observar especies volátiles de Mo, Cr y Fe que pocos estudios mencionan anteriormente. La aplicación de la generación de vapor a la determinación de Mo, Cr y Fe todavía no ha sido estudiada y sus condiciones óptimas y características analíticas se encuentran todavía sin caracterizar.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. Principios de Análisis Instrumental, 5<sup>a</sup>. McGraw-Hill.
2. Optima 3300 Family Hardware Guide.2-32.
3. Grotti M, Lagomarsino C, Mermet JM. Effect of operating conditions on excitation temperature and electron number density in axially-viewed ICP-OES with introduction of vapours or aerosols. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2006;21(9):963-969.
4. Welna M, Zyrnicki W. Influence of chemical vapor generation conditions on spectroscopic and analytical characteristics of a hyphenated CVG-ICP system. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2009;24:832-836.
5. Matoušek T, Sturgeon RE. Surfactant assisted chemical vapour generation of silver for AAS and ICP-OES: a mechanistic study. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(5):487-494.
6. Sun HW, Suo R. Enhancement reagents for simultaneous vapor generation of zinc and cadmium with intermittent flow system coupled to atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2004;509(1):71-76.
7. Du X, Xu S. Flow-injection chemical vapor-generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry. *Fresenius'Journal of Analytical Chemistry* 2001;370(8):1065-1070.
8. Xu S, Sturgeon RE, Guo Y, Zhang W, Zhao H. Chemical Vapor Generation of Cu: Optimization of Generation Media. *Annali di chimica* 2005;95.
9. Luna AS, Sturgeon RE, de Campos RC. Chemical vapor generation: atomic absorption by Ag, Au, Cu, and Zn following reduction of aquo ions with sodium tetrahydroborate (III). *Anal. Chem* 2000;72(15):3523-3531.

10. Feng YL, Lam JW, Sturgeon RE. Expanding the scope of chemical vapor generation for noble and transition metals. *The Analyst* 2001;126(11):1833-1837.
11. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW. Chemical vapor generation characteristics of transition and noble metals reacting with tetrahydroborate (III). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(12):1435-1442.
12. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW, D'Ulivo A. Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005;20(4):255-265.
13. Matoušek T, Dina J, Vobecký M. Continuous flow chemical vapour generation of silver for atomic absorption spectrometry using tetrahydroborate (iii) reduction—system performance and assessment of the efficiency using instrumental neutron activation analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;17(1):52-56.
14. Matoušek T, Sturgeon RE. Chemical vapour generation of silver: reduced palladium as permanent reaction modifier for enhanced performance. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2004;19(8):1014-1016.
15. Musil S, Kratzer J, Vobecký M, Hovorka J, Benada O, Matoušek T. Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2009.
16. Pohl P. Recent advances in chemical vapour generation via reaction with sodium tetrahydroborate. *Trends in Analytical Chemistry* 2004;23(1):21-27.
17. Blanco M, Cerdá V, Universidad de las Islas B. *Temas avanzados de quimiometría: Universitat de les Illes Balears*; 2007.

18. Peña-Vázquez E, Villanueva-Alonso J, Bermejo-Barrera P. Optimization of a vapour generation method for metal determination using ICP-OES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2007;22(6):642-649.
19. Peña-Vázquez E, Villanueva-Alonso J, Bermejo-Barrera P. Vapor Generation for Metal Determination in Steels Using ICP-OES. *Atomic Spectroscopy* 2008; 29 (5):180-185
20. Pohl P, Zyrnicki W. Study of chemical vapour generation of Au, Pd and Pt by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2001;16(12):1442-1445.
21. Pohl P, Zyrnicki W. On the transport of some metals into inductively coupled plasma during hydride generation process. *Analytica Chimica Acta* 2001;429(1):135-143.
22. Pohl P, Zyrnicki W. Study of the reaction of Ir, Os, Rh and Ru ions with NaBH<sub>4</sub> in the acid medium by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;17(7):746-749.
23. Pohl P, Zyrnicki W. Analytical features of Au, Pd and Pt chemical vapour generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(7):798-801.
24. Feng YL, Lam JW, Sturgeon RE. A novel approach to the estimation of aqueous solubility of some noble metal vapor species generated by reaction with tetrahydroborate (III). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2004;59(5):667-675.
25. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW. Generation of atomic and molecular cadmium species from aqueous media. *Anal. Chem* 2003;75(3):635-640.
26. Xu S, Sturgeon RE. Flow injection chemical vapor generation of Au using a mixed reductant. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2005;60(1):101-107.

27. Sun H, Suo R, Lu Y. Determination of zinc in food using atomic fluorescence spectrometry by hydride generation from organized media. *Analytica Chimica Acta* 2002;457(2):305-310.
28. Sun H, Suo R. Determination of ultra-trace amounts of nickel in environmental samples by atomic absorption spectrometry with in-situ trapping of volatile species in an iridium–palladium coated graphite furnace. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2008;88(11):791-801.
29. Liu J, Jiang G, Jönsson J. Application of ionic liquids in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry* 2005;24(1):20-27.
30. Zhang C, Li Y, Cui XY, Jiang Y, Yan XP. Room temperature ionic liquids enhanced chemical vapor generation of copper, silver and gold following reduction in acidified aqueous solution with KBH<sub>4</sub> for atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2008;23(10):1372-1377.
31. Zhang C, Li Y, Wu P, Jiang Y, Liu Q, Yan XP. Effects of room-temperature ionic liquids on the chemical vapor generation of gold: Mechanism and analytical application. *Analytica Chimica Acta* 2009;650(1):59-64.
32. Duan X, McLaughlin RL, Brindle ID, Conn A. Investigations into the generation of Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Sn and Zn by vapour generation and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, together with a mass spectrometric study of volatile species. Determination of Ag, Au, Co, Cu, Ni and Zn in iron. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;17(3):227-231.



## **CAPÍTULO 3**

### **Determinación de metales en acero.**



**ÍNDICE**

1. OBJETIVO.....	135
2. INTRODUCCIÓN.....	136
2.1 Determinación de metales en matrices reales empleando generación de vapor.....	136
2.2 Interferencias en la generación de vapor.....	137
2.2.1 Reducción de las interferencias en la generación de vapor . Uso de L-cisteína, tiourea, KI, ácido tartárico, AEDT y la 8 hidroxiquinoleína . . . . .	138
2.3 Tratamiento de las muestras.....	143
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	148
3.1. MATERIALES Y MÉTODOS.....	148
3.1.1 Aparatos . . . . .	148
3.1.2 Material.....	148
3.1.3. Reactivos.....	148
3.1.5. Procedimiento experimental.....	149
3.2. RESULTADOS.....	151
3.2.1 Experimentos preliminares.....	151
3.2.2 Optimización de los factores que afectan en la determinación de los metales por VG: diseño de experimentos.....	163
3.2.3 Ampliación del método: Determinación de Al, Mn, V, y Zr. . . . .	169
3.2.4 Características analíticas.....	170
4. DISCUSIÓN.....	174
5. CONCLUSIONES.....	176
6. BIBLIOGRAFÍA.....	179



## **1. OBJETIVO**

El objetivo de este capítulo es realizar la determinación simultánea de varios metales en una muestra de acero utilizando el método de generación de vapor desarrollado en el capítulo anterior. Para ello, es de gran importancia el corregir las interferencias de unos elementos sobre otros, así como conseguir la adecuación del método a la matriz de la muestra.

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1 Determinación de metales en matrices reales empleando generación de vapor.

Uno de los mayores problemas de la generación de vapores mediante reacción con borohidruro sódico es la aplicación a muestras reales y la eliminación de interferencias<sup>1</sup>. Sólo existe un número pequeño de referencias a trabajos en los que se realizan aplicaciones a muestras biológicas, medioambientales o industriales<sup>2,3</sup>. Algunas de las aplicaciones se recogen en el punto 2.3 de esta tesis (tratamiento de muestra).

La dificultad de determinar metales nobles y de transición en muestras reales suele deberse a las interferencias de unos elementos sobre otros, interferencias que están provocadas por el hecho de que varios elementos pueden volatilizarse en condiciones similares (p. ej: utilizando el mismo modificador). El surfactante Tritón X-100 fue utilizado para la generación de especies volátiles de: Ti, Mn, Ir, Pt, Co, Ni, Zn, Cu, Rh, Ag, Au, Tl y In<sup>4,5</sup>. La determinación de Au utilizando DDTC (dietilditiocarbamato sódico)<sup>6-8</sup> parecía bastante específica, pero en el año 2009 se C. Zhang y col<sup>9</sup> utilizaron ese mismo modificador en la determinación de Ni en combinación con un RTIL ( líquido iónico a temperatura ambiente)<sup>10</sup>. Otros aditivos que mejoran la eficacia de la reacción son los líquidos iónicos a temperatura ambiente RTIL y también fueron utilizados para la determinación de varios elementos: Au, Ag, Cu y Ni<sup>9-11</sup>.

## **2.2 Interferencias en la generación de vapor**

Existen pocas referencias bibliográficas sobre las interferencias cruzadas de unos elementos sobre otros en la generación de hidruros aplicada a metales nobles y de transición. Por ese motivo, Zongxi Li<sup>12</sup>, P. Pohl y col.<sup>13</sup> y X. Duan y col.<sup>14</sup>, utilizaron como punto de partida estudios de eliminación de interferencia en la determinación de los elementos convencionales que generan hidruros: As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn y Te.

En un sistema de generación de hidruros se producen tres etapas:

- a. Generación del hidruro.
- b. Transferencia del hidruro
- c. Atomización del hidruro.

Las interferencias pueden ocurrir durante la reacción química, durante la formación de los hidruros, en la separación de las especies volátiles de la fase líquida y durante la atomización. La magnitud de las interferencias depende los siguientes factores:

- a. El sistema de generación de hidruros.
- b. La concentración del agente reductor y del ácido.
- c. El orden de mezcla de los reactivos y el tipo de atomizador utilizado.

Cuando se trata de reducir las interferencias en la generación de hidruros se puede seguir diferentes estrategias:

- a. Un cambio en el medio de reacción.
- b. La variación de las concentraciones de reductor y ácido,
- c. El uso de agentes liberadores: adición de un elemento que reaccione con el interferente (adición de Cu para forma CuSe y evitar que interfiera en la determinación de As), o adición de un elemento que evite la reacción paralela que producía el interferente (este es el caso de Fe(III) para evitar interferencias provocadas por Cu y Ni en la determinación de

As y Se; el Fe(III) en esas condiciones se reduce a Fe(II) evitando que Ni(II) y Cu (II) se reduzcan a Ni<sup>0</sup> y Cu<sup>0</sup>).

d. La separación del interferente del medio de reacción mediante: precipitación ( como ioduros de Cu y Pb o como hidróxidos de Cd, Co, Cu y Ni), resinas de intercambio iónico o extracción con disolventes.

e. Empleo de agentes enmascarantes: L-cisteína, L-histidina, 1,10-fenantrolina, AEDT (ácido etilendiamino tetraacético), DTPA (ácido dietilendiaminopentaacético), ácido tartárico, tiourea, KI, KCN e hidroxiquinoleína.

f. Generación de hidruros en medio alcalino.

g. El uso de sistemas de flujo continuo e inyección en flujo adecuados: en general la separación rápida del analito volátil del medio de reacción incrementa la tolerancia de la reacción de generación de hidruros a muy altas concentraciones de interferentes.

h. Eliminación de interferencias debidas a los ácidos utilizados en las digestiones: existen dos tipos de interferencias debidas al uso de ácidos en las digestiones, las que se deben a un incremento en el estado de oxidación de los analitos que se evitan empleando prerreductores como la tiourea, o las interferencias en la atomización debidas a la presencia de NO<sub>2</sub> volátil que interfiere durante la atomización ( para este tipo de interferencia en el hidruro de selenio se han empleado sulfanilamida, ácido sulfámico, ácido amidosulfámico y tiourea)

### **2.2.1 Reducción de las interferencias en la generación de vapor . Uso de L-cisteína, tiourea, KI, ácido tartárico, AEDT y la 8-hidroxiquinoleína.**

El efecto de los distintos aditivos como modificadores en la reacción de generación de vapor resulta difícil de predecir, sobre todo en matrices complejas.

A. D'Ullivo y col.<sup>15</sup> recopilaron información sobre el uso de diferentes aditivos en la generación de hidruros. Estos compuestos se pueden clasificar teniendo en cuenta su grupo funcional en: compuestos que contienen un ligando azufre dador, halógenos, compuestos con grupos carboxílicos,  $\alpha$ -hidroxiácidos, ligandos bifuncionales y agentes oxidantes y quelatantes (en la determinación de Pb).

*a. Compuestos que contienen un ligando azufre dador (la tiourea y la L-cisteína):* La L-cisteína y la tiourea se utilizaron como prerreductores y agentes enmascarantes en la determinación de elementos formadores de hidruros. Uno de los efectos de los tioles es que varían el pH al que se obtiene la máxima sensibilidad en la generación de vapor<sup>15</sup> por ello son útiles en la eliminación de interferencias de NO<sub>2</sub> en digestiones.

J. Dedina y col. recogieron en su libro<sup>16</sup> las concentraciones de L cisteína, ácido, reductor... utilizadas hasta el año 1996 en la determinación de As, Sb, Sn y Ge. La concentración de L-Cisteína en la bibliografía osciló en el siguiente rango: entre un 0,4 % y un 3%. Algunas referencias incluyen el uso de la L-cisteína en matrices complicadas como es el caso del acero: así, R. C. De Campos y col.<sup>17</sup> combinaron la cisteína con el ácido picolínico en la determinación de Sb en óxidos de Ni. La L-cisteína fue utilizada por K. Marcuchi y col.<sup>18</sup> en la determinación de As, Bi, Se y Te; también la usaron S. Chavaivil y col.<sup>19</sup> en la determinación de As, Sn, Sb, Bi y Ge en acero o S. D. Overduin y col.<sup>20</sup> para la determinación de As, Bi, Sb y Sb en cobre. Más recientemente se utilizó para la determinación de Sb en agua de mar utilizando el reductor en un soporte sólido<sup>21</sup>.

La concentración de *tiourea* utilizada en la determinación de Sb, As, Ge, Se, Te y Sn suele encontrarse entre un 0,1 % y un 5% cuando se añade a la muestra, y encontrarse en torno al 0,5 % cuando se añade al reductor<sup>16</sup>. Como en el caso de la L-cisteína, la tiourea también es un modificador ampliamente utilizado y entre sus aplicaciones se incluyen el estudio de minerales y aleaciones: K. Marcuchi y col.<sup>18</sup>

determinaron Se y Te usando tiourea como modificador y aplicaron los métodos desarrollados a minerales y aceros. K. Danadurai y col.<sup>22</sup> analizaron Se en aleaciones de Ni. M. F. Mesco y col.<sup>23</sup> determinaron Te en una aleación de Pb. H. Matusiewicz y col.<sup>24</sup> utilizaron tiourea como modificador para la determinación de Cd en un material de referencia vegetal. Añadieron como modificadores del medio de reacción DDAB bromuro de di-dodecildimetil amonio y Ni, preconcentrando los vapores y atrapándolos in-situ en un tubo de cuarzo en la llama.

Con respecto a la aplicación de tiourea a la generación de especies volátiles metálicas, su uso se ha limitado hasta el momento a la determinación de Au. Zongxi Li<sup>12</sup> determinó Au mediante AFS utilizando como modificador de matriz DDTC (dietilditiocarbamato sódico). Consiguió hacer disminuir las interferencias de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Te}^{6+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Pd}^{2+}$  adicionando 4 mg/mL de tiourea a las muestras.

*b. Haluros:* Los haluros tienen efectos positivos en la reacción de generación de hidruros. Cuando se añaden al medio de reacción la cantidad de borohidruro sódico necesaria para obtener la sensibilidad óptima es menor. Esa reducción podría deberse a la interacción del haluro con el analito. El KI ha sido utilizado en muchos casos como prerreductor y agente enmascarante. Sirve para enmascarar interferencias metálicas sobre Se o Se y Te<sup>18,25,26</sup>, también ha sido empleando en la determinación conjunta de As, Bi, Sn y Sb<sup>27</sup> o sólo para el As<sup>27</sup>. Las concentraciones utilizadas en la determinación de As, Se y Sn tanto en el medio de reacción como en el reductor han sido recogidas por J. Dedina y col.<sup>16</sup> y fueron de entre un 1 y 2 % añadidos a la muestra y en torno a un 3% cuando se añaden al reductor.

X. Duan y col.<sup>14</sup> redujeron las interferencias de hierro en la determinación de Cu, Co y Ni en acero utilizando KF. El uso de KF en medio ácido provoca que se libere HF por lo que debe ser utilizado con mucho cuidado.

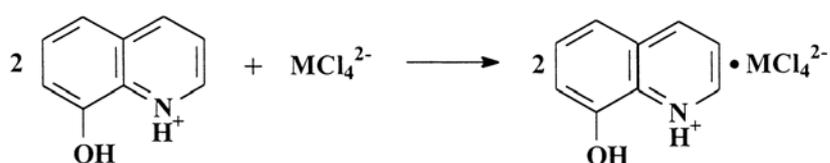
c.  $\alpha$  - *Hidroxiácidos*: Estos compuestos han sido utilizados solos, o en combinación con otros aditivos en la generación de hidruros de: As, Ge, Sn, Sb, Pb y Se. Los más utilizados fueron los ácidos: láctico, málico, cítrico y tartárico. Se sabe que las reacciones de  $\alpha$  hidroxiácidos con los complejos de boro de la forma X-BH<sub>3</sub> (X = tetrahidrofurano o Me<sub>2</sub>S) podrían generar un intermedio cíclico. Una reacción similar podría ocurrir en disolución acuosa entre los  $\alpha$ -hidroxiácidos y las especies de boro que se generan por descomposición de borohidruro sódico en medio ácido<sup>15</sup>. El ácido tartárico ha sido utilizado como modificador para la determinación de Bi, Ge, Se, Sn en concentraciones entre un 1 y un 4,5 %<sup>16</sup>.

d. *Agente quelatante AEDT*: este aditivo se utilizó para la reducción de las interferencias de metales de transición en la determinación de As, Sb, Bi, Se y Sn en concentraciones entre 0,3 y 0,02 M<sup>16</sup>. También ha sido utilizado como agente enmascarante en la determinación de Au añadido al reductor en concentraciones de 2000 mg/L<sup>12,13</sup>. Con este método P. Pohl y col.<sup>13</sup> consiguieron eliminar las interferencias de Cu y Ni en la determinación de Au, Pd y Pt y Zongxi Li<sup>12</sup> consiguió eliminar interferencias de Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> en la determinación de Au.

e. También aparece en la bibliografía la utilización de *moléculas bifuncionales* como el ácido picolínico, la 8-hidroxiquinoleína o la histidina para enmascarar las interferencias de diversos metales en la determinación de Sb o Ge<sup>28</sup>.

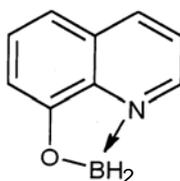
La *8-hidroxiquinoleína* es un compuesto muy versátil que contiene un grupo piridina y un grupo fenol. Ha sido utilizada en varias técnicas analíticas como la gravimetría, valoraciones amperométricas y separaciones selectivas. Forma quelatos no cargados con una gran variedad de elementos. T. L. Deng y col.<sup>29</sup> utilizaron la 8 hidroxiquinoleína para generar hidruros de forma selectiva a partir

de Sb(III) y enmascarar interferencias de otros elementos. En este trabajo, las muestras y disoluciones patrón de antimonio, contenían una concentración de HCl entre 3 y 5 M. La 8-hidroxiquinoleína presenta carga positiva en medio ácido. Así pudo asociarse con los complejos aniónicos con el cloruro que forman algunos metales (Mn, Cu, Co y Fe) y de esa manera minimizar las interferencias (Ec. 1). Por otro lado, la oxina también se utilizó para enmascarar el Sb(V) y determinar sólo Sb (III).



Ec. 1 : Posible reacción de la 8-hidroxiquinoleína en HCl (3-5 M) con Mn, Cu, Co y Fe.

Además de reaccionar con los metales y con el Sb, A. D'Ullivo y col.<sup>15</sup> consideran que la 8-hidroxiquinoleína, también podría reaccionar con los productos de descomposición del borohidruro sódico(III) formando un ester cíclico dihidrofenilbórico(Ec. 2) . Esto es importante porque, tanto en la generación de hidruros convencional como en la generación de especies volátiles metálicas<sup>4</sup>, son los compuestos formados en la descomposición del borohidruro sódico los que complejan hidrógeno y lo transfieren desde el boro al átomo de analito<sup>30</sup>.



Ec. 2: Ester cíclico dihidrofenilbórico.

### **2.3 Tratamiento de las muestras**

El medio de reacción es clave en la generación de especies volátiles metálicas. El método utilizado debe adecuarse a las condiciones de acidez necesarias para que la reacción tenga lugar. En la bibliografía existen pocas aplicaciones a muestras reales y los tratamientos de muestra suelen ser:

- a. Digestiones ácidas
- b. Extracción sólido líquido
- c. Combinación de ambos métodos.

J. Marrero, P. Smichowski y col.<sup>31,32</sup> utilizaron la *extracción sólido – líquido* en la determinación de Ni mediante VG-ICP-OES y validaron el método empleando los materiales de referencia de agua NIST SRM 1640 y 1643d. El procedimiento incluyó la preconcentración de Ni en una columna de carbono activo a pH 5 y la elución del Ni retenido con HCl 0,3 M y un flujo de 2 mL/min. Posteriormente, la muestra se mezcla en continuo con el reductor cuyo flujo es también de 2 mL/min. Las etapa de preconcentración y generación de vapor están acopladas. En otro trabajo<sup>33</sup>, realizaron la generación de vapor de Zn y su determinación mediante ICPOES. Validaron el método utilizando el material de referencia de agua NIST 1643d. En este caso prepararon los patrones en HCl 1 M.

Para la determinación de Au, existen varios artículos en los que se utilizó como tratamiento de muestra la *digestión ácida seguida de una extracción*.

S. Xu y col<sup>6,7</sup> determinaron Au mediante FI-VG-IST-ETAAS en muestras minerales. Fue necesario digerir las muestras, aislar el Au en carbono activo y añadir AEDT a las disoluciones. El procedimiento consistió en tomar 10 g de mineral en un vaso de precipitados y digerirlo en *aqua regia* al 50% hirviendo la mezcla durante 40 min. Después lo dejaron enfriar y pasaron la mezcla a través de una columna de carbono activo para adsorber el Au. Para extraer el oro se calentó

el carbono activo que lo contiene a 800°C y una vez que enfrió añadieron 5 mL de aqua regia al 50% y calentaron el carbono activo con el aqua regia en un baño de agua. La disolución final contenía HCl 0,1 mol/L, EDTA 1000 mg/L, y DDTC 0,03%. El análisis se llevó a cabo empleando el método de las adiciones estándar.

C. Zhang y col.<sup>12</sup> determinaron Au mediante Generación de Vapor acoplada a Fluorescencia Atómica (VG-AFS) en ocho materiales de referencia de muestras geológicas (4 suelos y 4 minerales de oro) del Instituto Chino de Prospecciones Geofísicas y Geoquímicas (China Institute of Geophysical and GeoChemical Prospecting). Para ello, digirieron las muestras utilizando aqua regia, atraparon el Au en una resina de tiourea y utilizaron una dilución de tiourea y calor para separar el Au de la resina. Finalmente añadieron, 4 mL de HCl al 50% y 1 mL de DDTC 1% y lo llevaron a 25 mL.

También se utilizaron procedimientos de *digestión ácida* utilizando un microondas o un hornillo. Los métodos tienen en común una fase de evaporación del ácido o neutralización del mismo:

El primer trabajo en el que se realiza la validación de un método con una matriz real es de R. E. Sturgeon y col.<sup>34</sup>. Obtuvieron concordancia entre el valor certificado y el valor experimental cuando midieron Cu mediante ICPOES en los siguientes materiales de referencia: el tejido de hepatopáncreas de langosta TORT – 1 y el sedimento marino BCSS-1 ambos del National Research Council (Canada). No necesitaron hacer adición solo calibración con patrones acuosos.

Para el tratamiento de muestra utilizaron un microondas comercial y realizaron dos tipos de digestiones. Se usó una mezcla HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> para los tejidos marinos y una mezcla HNO<sub>3</sub>-HF-HClO<sub>4</sub> para sedimentos marinos. Los sedimentos fueron evaporados en un hornillo durante 30 minutos.

Posteriormente, utilizaron<sup>35</sup> ácido acético como medio de reacción en la generación de vapores de cobre. Validaron el método utilizando un material de referencia de cabello humano (GBW 09101 del Centro Nacional de Investigación y Materiales de Referencia, de Pekín, China) y otro de acero (SRM 362 del NIST, Instituto Nacional de Estándars y Tecnología de Gaithersburg, MD, USA). Introdujeron 1% KF en el medio de reacción para enmascarar las interferencias de hierro en el acero. Los métodos utilizados consistieron en digerir las muestra en una mezcla ácida (*aqua regia* al 20% para el acero y mezcla 4:1 de ácido nítrico y ácido perclórico para el pelo) calentando a 170 °C hasta casi sequedad, para redisolverla en el medio de reacción adecuado para la generación de los vapores: ácido acético 0,1M.

O. Ertaş y col<sup>36,37</sup> desarrollaron un método para la determinación de Au en minerales mediante Generación de Vapor Inyección en Flujo y Atrapado *in-situ* de los Vapores - Espectrometría de Absorción Atómica Electrotérmica (FI-VG-IST-ETAAS) y validaron el método empleando como material de referencia un mineral de oro "Gold Ore (MA-1b)" del "Programa Canadiense de Materiales de Referencia"<sup>36</sup> y un material de referencia de la mina de Carlin en Nevada, EEUU, "Carlin Gold Mine SRM"<sup>37</sup>. Para llevar a cabo las medidas emplearon adiciones estándar. La ventaja de este método es que tolera elevadas concentraciones de Fe sin necesidad de realizar una extracción previa a la determinación de Au. El tratamiento de muestra consistió en la adición de 25 mL de HCl a un matraz erlenmeyer cubierto que es calentado en un hornillo. Después de 15 minutos, 15 mL de ácido nítrico concentrado fueron añadidos cuidadosamente y el contenido fue digerido durante 20 min. El vaso de precipitados fue cubierto y su contenido fue calentado para liberar todos los gases de digestión ácida y disolver las sales presentes. La disolución fue enfriada y filtrada a través de un papel de filtro Whatman. La disolución obtenida se llevó a 250 mL.

X. Duan y col.<sup>14</sup> realizaron la determinación de Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Sn, y Zn mediante ICPMS, y validaron el método empleando un material de referencia certificado de acero SRMs (NIST 362, 363 y 364). Redujeron las interferencias de hierro añadiendo ácido fosfórico 2% (v/v) para la determinación de Ag y Au. En el caso de Cu, Co y Ni el modificador empleado fue el KF 3%. Las curvas de calibrado fueron preparadas empleando patrones que contenían hierro y una mezcla de ácido nítrico 0,6M para Ag y Au y ácido clorhídrico 0,2 M para Co, Zn y Ni y KF o ácido fosfórico.

El tratamiento de muestra empleado consistió en la digestión ácida de la misma. Para la determinación de Co, Cu y Ni utilizaron 0,05 y 0,1 g de acero y los disolvieron en 10 mL de *aqua regia* al 20% (v/v) calentando con suavidad hasta casi sequedad. Para Au y Ag siguieron el mismo procedimiento pero empleando 0,1 y 0,25 g y 30 mL de disolución de agua regia al 20%. Después, los digeridos fueron transferidos a un matraz de 100 mL y emplearon la dilución adecuada para la determinación de cada elemento.

H. Sun y col.<sup>38</sup> determinaron Zn mediante VG-AFS (Generación de Vapor y Fluorescencia Atómica) en materiales de referencia de alimentos (leche en polvo GBW08509 y trigo en polvo GBW08503) añadiendo CTAB (bromuro de cetil trimetil amonio) al medio de reacción. El procedimiento de digestión empleado consistió en pesar 0,5 g de muestra con 4 mL de HNO<sub>3</sub> y 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La disolución resultante fue transferida a un matraz de 100 ml y neutralizada utilizando KOH. Los mismos autores determinaron Zn y Cd<sup>39</sup> mediante generación de vapor y fluorescencia atómica usando 8-hidroxiquinoleína para mejorar la eficacia de generación de los vapores. Emplearon los siguientes materiales de referencia: hoja de melocotonero (GBW 08501), té (GBW 08505), repollo ( GBW 08504), harina de arroz (GBW 08502), sedimento ( GBW 07409 ) y

el sedimento (GBW 07410) del Centro Nacional Chino de Investigación en Materiales de Referencia ("China National Research Center for Certified Materials"). Los valores obtenidos concordaron con los certificados. La digestión de las muestras se llevó a cabo utilizando un microondas. En el caso de los sedimentos pesaron 0,5 g y los digirieron en una mezcla  $\text{HNO}_3$  – HF. En el caso de las hojas de manzano, pesaron 0,5 g de muestra y la digirieron en una mezcla de  $\text{HNO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las digestiones fueron transferidas a un hornillo y calentadas hasta casi sequedad. Después de enfriar los residuos fueron redissueltos con 0,1 mol/L de HCl.

H. Sun y col.<sup>40</sup> determinaron también Ni mediante generación de vapor, atrapado *in situ* en la cámara de grafito en aguas residuales, de río y de grifo.

Recientemente C. Zhang y col.<sup>10,11</sup> han utilizado como modificadores para la generación de vapor N-butilpiridinio tetrafluoroborato, líquido iónico a temperatura ambiente. Determinaron Au, Ag, Ni y Cu mediante Generación de Vapor y Fluorescencia Atómica (VG AFS). Validaron los métodos empleando los siguientes materiales de referencia del NRCSM, Beijing, China: GBW07605 (té), GBW 10016 (te), GBW 09101 (pelo humano), GBW 08513 (tea), GBW 08501 (hoja de melocotonero), GBW08571 (mejillón), GBW 07255 (mineral de plata), GBW 07257 (mineral de plata), GBW 07299 (mineral de oro) y GBW 07300 (mineral de oro). El pretratamiento de muestra empleado fue la digestión con una mezcla de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  en un microondas de laboratorio. El programa de temperaturas empleado fue 130 °C durante 3 min, 175 °C durante 2.5 min y 180 °C durante 4,5 min. Para Ag, Cu y Ni después de la digestión llevaron los digeridos casi a sequedad y enrasaron añadiendo  $\text{HNO}_3$ . Para la determinación de Au en mineral de oro lo calentaron a 650 °C en una estufa durante 4 h y posteriormente le añadieron 80 mL de *aqua regia*, calentaron la mezcla en un baño de agua durante

una hora y después la transfirieron a un matraz de 10 mL. A esa disolución se le añadió una concentración de 0,5 mol/L de HCl.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1. MATERIALES Y MÉTODOS**

##### **3.1.1 Aparatos**

Aparece descrito en el capítulo 2 en la 66.

##### **3.1.2 Material**

Aparece descrito en el capítulo 2 en la página 67.

##### **3.1.3. Reactivos**

Los reactivos aparecen descritos en el capítulo 2 páginas 68 y 69. Además, se empleó el material de referencia de acero SRM 363 del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología ("National Institute of Standards and Technology" (NIST)) (Gaithersburg, MD, EEUU). El material de referencia consta de pequeños fragmentos de entre 0,5 mm y 1,18 mm.

### **3.1.5. Procedimiento experimental**

#### **3.1.5.1 Pretratamiento de la muestra**

Se pesaron porciones de 0,0150 g en matraces Erlenmeyer de 50 mL y se añadieron 10-mL de una mezcla 1HCl + 3 HNO<sub>3</sub> (20%) y se digirieron en un hornillo calentando la mezcla hasta casi sequedad (11). Posteriormente las disoluciones se transfirieron a un matraz de 250 mL, consiguiendo así una disolución final de 1 g/L de acero.

Por último, se transfirieron 10 mL de digerido a un matraz de 25 mL y se añadió: 0,39 mol/L ácido, 256 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y 1 mg/L Co. En el caso del Sn se necesita una dilución diferente, se utilizan sólo 5 mL de digerido.

#### **3.1.5.2 Preparación de los patrones**

Las disoluciones patrón se prepararon añadiendo diferentes concentraciones de los analitos (de 0 a 4,8 mg/L para todos los elementos excepto para el Sn, que se utilizaron concentraciones de 0 a 0,4 mg/L). Como las determinaciones se llevaron a cabo mediante adición estándar, fue necesario añadir 10 mL de digerido a cada disolución. Finalmente, se les añadió una concentración de HNO<sub>3</sub> 0,39 mol/L y 1 mg/L de Co y 256 mg/L de 8-hidroxiquinoleína.

#### **3.1.5.3 Determinación de los analitos empleando VG-ICP-OES**

El sistema de generación de vapor utilizado ha sido descrito en el capítulo 2. La generación de las especies volátiles se llevó a cabo mezclando las muestras acidificadas con 2,2% NaBH<sub>4</sub> estabilizado en 0,4% NaOH. Los reactivos se mezclaron en un bucle de reacción de 100 µL y las especies volátiles fueron transferidas desde el separador gas-líquido al ICP utilizando un flujo de Ar de 0,74

L/min. Las determinaciones se llevaron a cabo utilizando un sistema de generación de vapor acoplado al ICPOES. Los flujos de muestra y reductor fueron de 1,5 mL/min y el flujo de deshecho fue de 7,7 mL/min. La concentración del reductor fue de 2,2 % NaBH<sub>4</sub> en 0,4 % de NaOH. Los parámetros de funcionamiento del ICPOES se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de trabajo del ICPOES

$\lambda_{Al}(nm)$	308,215
$\lambda_{Au}(nm)$	242,795
$\lambda_{Cd}(nm)$	214,440
$\lambda_{Cr}(nm)$	283,563
$\lambda_{Cu}(nm)$	327,393
$\lambda_{Mn}(nm)$	257,610
$\lambda_{Ni}(nm)$	231,604
$\lambda_{Sn}(nm)$	189,927
$\lambda_{V}(nm)$	309,310
$\lambda_{Zn}(nm)$	213,857
$\lambda_{Zr}(nm)$	257,139
Potencia de RF del ICP (W)	1350
Flujo de Ar del plasma (L/min)	15
Flujo de Ar de arrastre (L/min)	0,74
Flujo auxiliar de Ar (L/min)	0,5
Altura de la antorcha (mm)	15 modo axial
Flujo de gas de purga	Normal
Retraso en la lectura (s)	45
Replicas	4
Tiempo de integración(s)	5

Para comparar los resultados obtenidos cuando se introduce la muestra mediante generación de vapor y nebulización convencional se emplearon la cámara ciclónica y el nebulizador Gem Cone (PerkinElmer). El flujo de muestra fue de 1,5

mL/min y los parámetros del ICP fueron los mismos que los que se utilizaron para la generación de vapor.

## **3.2. RESULTADOS**

### **3.2.1 Experimentos preliminares**

Previamente, se desarrolló un método de generación de vapor para la determinación de Au, Cd, Cu, Ni y Zn mediante ICPOES. Se optimizaron los siguientes parámetros: la concentración de ácido nítrico, la concentración de reductor y la concentración de modificador. Las condiciones óptimas fueron: una concentración de reductor de un 2,24 % , una concentración de HNO<sub>3</sub> de 0,43 mol/L, 1 mg/L de Co y 38,6 mg/L de 8-hidroxiquinoleína. En estas condiciones se realizó un estudio de interferencias y se observaron interferencias pronunciadas de Ni y Cu sobre el resto de los elementos.

En este capítulo se buscará la forma de eliminar las interferencias para aplicar el método a una matriz real. La estrategia seguida para eliminar las interferencias consistió en reoptimizar el medio de reacción utilizando un agente enmascarante adecuado. Para ello, se realizaron experimentos con varios agentes enmascarantes. Una vez seleccionado el agente enmascarante más apropiado, se realizó un diseño de experimentos variando las concentraciones de agente enmascarante, ácido y volumen de digestión. El sistema de generación de vapor no fue modificado ya que contiene un bucle de reacción de tan sólo 100 µL y una línea de transferencia corta de sólo 50 cm por lo que la separación de los analitos del medio de reacción y posterior transferencia al atomizador es lo más rápida posible. Como el atomizador fue un ICP que alcanza temperaturas en torno a 6000-8000 K, las interferencias de NO<sub>2</sub> (procedentes de los digeridos) en la atomización tampoco fueron consideradas.

### 3.2.1.1 Uso de agentes enmascarantes en la eliminación de interferencias.

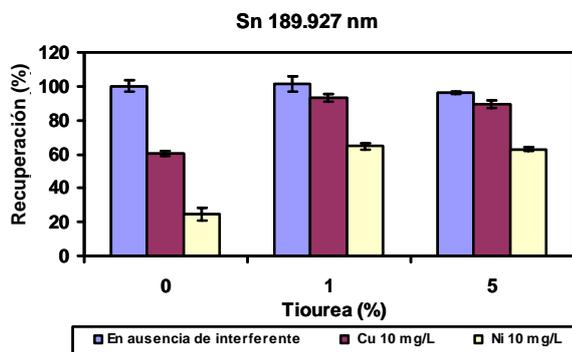
La generación de hidruros aplicada a metales nobles y de transición presenta interferencias químicas cruzadas de unos metales sobre otros. En estudios previos se comprobó que las interferencias de Ni y Cu sobre las líneas de intensidad de emisión de los otros metales son pronunciadas<sup>41</sup>. A continuación se muestran los resultados obtenidos cuando se adicionan varios agentes enmascarantes. Los criterios seguidos para la elección de los compuestos fueron: que hubiesen sido utilizados en la eliminación de interferencias metálicas en la determinación de elementos generadores de hidruros<sup>15,16,18,25-29</sup> preferiblemente en acero<sup>14,18,19,23</sup> o matrices metálicas<sup>17,18,20,22</sup>, o que hubiesen sido utilizados para la eliminación de interferencias en la determinación de metales nobles y de transición<sup>12,14,24,35</sup>.

El efecto de los interferentes Ni y Cu (10 mg /L) y de los distintos agentes enmascarantes sobre las señales de emisión de Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Zn y Sn se estudió como porcentaje de recuperación de la señal de emisión de cada elemento. Se realizaron experimentos con varios agentes enmascarantes (tiourea, KI, AEDT, L-cisteína y ácido tartárico) y disoluciones patrón de 0,15 mg/L de Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Zn y 0,05 mg/L de Sn. Las concentraciones de agente enmascarante empleadas fueron:

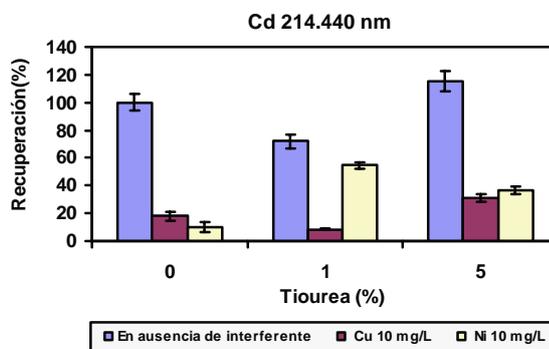
- a. [tiourea]: 1-5% (m/v) añadido a la muestra ó 0,5% (m/v) añadido al reductor.
- b. [KI]: 1-8% (m/v) añadido a la muestra ó 3% (m/v) añadido al reductor.
- c. [Ácido tartárico]: 1-4,5% (m/v) en la muestra.
- d. [L-Cisteína]: 0,4 - 3% (m/v) añadida a la muestra.
- e. [AEDT]: 0,174 mg/L y 3,48  $10^{-2}$  mg/L añadido a la muestra ó 400-2000 mg/L añadidos al reductor.

El efecto positivo de algunos agentes enmascarantes en la corrección de interferencias de Cu y Ni sobre Au, Cu, Cd y Sn se muestran en las figuras 1-6:

La presencia de tiourea al 1% (p/v) en la muestra incrementa la señal de Sn en presencia de Cu en un 30% y en presencia de Ni en un 40 %. En el caso del Cd en presencia de Ni 10 mg/L en un 45 % y consigue casi igualarla a la señal de Cd en ausencia de interferente que disminuye en un 29% (figura 1).



a)



b)

Fig. 1: Porcentaje de recuperación de la señal de emisión después de la adición de interferente. a) Recuperación de la señal de emisión del Cd en presencia de tiourea 1-5% (m/v) añadida a la muestra. b) Recuperación de la señal de emisión de Sn en presencia de tiourea.

El uso de una concentración de L-cisteína de 3% (m/v) corrige las interferencias de Cu 10 mg/L sobre Sn e incrementa la señal de Sn en presencia de Ni 10 mg/L en un 40% (figura 2).

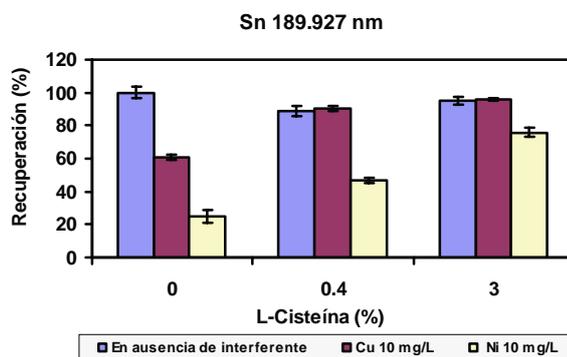


Fig. 2: Porcentaje de recuperación de la señal de emisión de Sn en presencia de L-cisteína 0,4-3 % (m/v) añadida a la muestra.

La presencia de un 8% de KI hace que disminuyan casi totalmente las interferencias de 10 mg/L de Cu sobre el Sn, ya que la señal de Sn en presencia de Cu se incrementa en un 23% y es casi igual a la señal de Sn en ausencia de interferente, que a esta concentración de aditivo disminuye en un 8%.

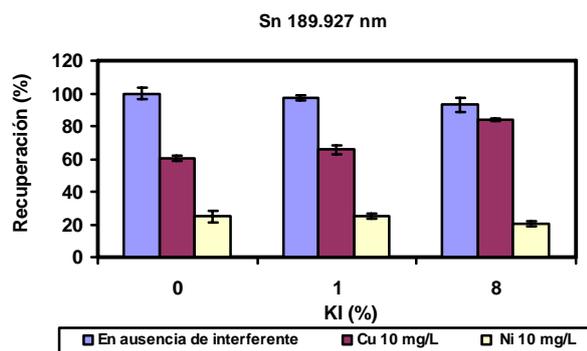


Fig. 3: Porcentaje de recuperación de la señal de emisión de Sn en presencia de KI 1-8 % (m/v).

La adición de 2000 mg/L de AEDT al reductor supuso una disminución de las interferencias de Ni sobre Au. La intensidad de la señal de Au en presencia de Ni se incrementó en un 55% y la señal de Au en ausencia de interferente disminuyó en un 30%, así las señales se igualan. El problema es que utilizando este modificador

se perdería un 30% de la sensibilidad inicial y no se resuelven las interferencias de Cu.

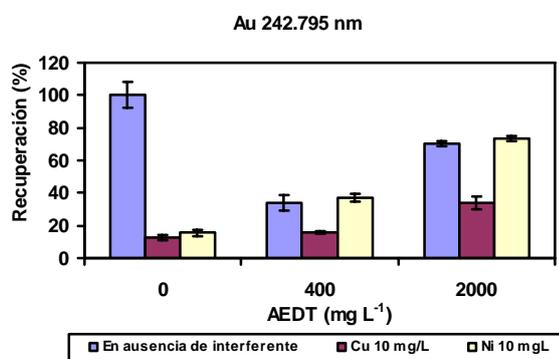


Fig. 4: Porcentaje de recuperación de la señal emisión Au después de la adición de interferente (Cu ó Ni 10 mg/L) y en presencia de AEDT (400-2000 mg/L) añadidos al reductor.

La adición de ácido tartárico en un 4,5 % (m/v) supuso una disminución de las interferencias de Ni sobre Au y una disminución de la sensibilidad en torno a un 20%.

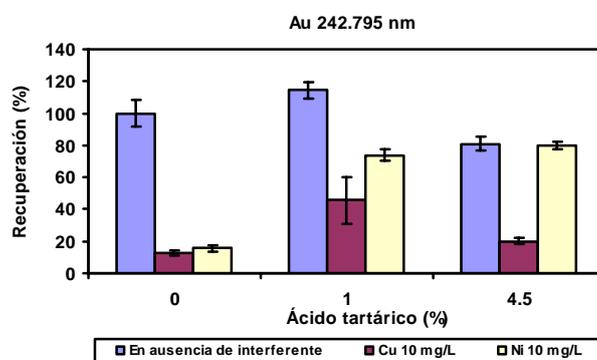


Fig. 5: Porcentaje de recuperación de la señal de emisión después de la adición de interferente (Cu ó Ni 10 mg/L) en presencia de ácido tartárico (rango: 1- 4,5% (m/v)).

También en presencia del 4,5 % de ácido tartárico se incrementó la señal de Cu en presencia de Ni pero disminuyó la sensibilidad de la determinación en un 60% (figura 6).

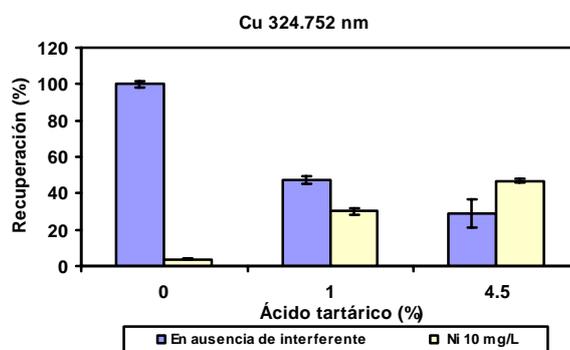


Fig. 6: Porcentaje de recuperación de la señal emisión de Cu después de la adición de interferente (Cu ó Ni 10 mg/L) en presencia de ácido tartárico (rango: 1- 4,5 % (m/v)).

Parece que las especies volátiles de distintos metales podrían tener diferentes propiedades ya que no todos se comportan igual ante el mismo aditivo. La tiourea disminuyó en parte las interferencias de Cu sobre Cd, y Ni sobre Sn; la L-cisteína (0,4%) eliminó las interferencias de Cu sobre Sn, y también provoca su disminución el KI. Además, se deben destacar mejoras en la recuperación de la señal de emisión del Au cuando se añadió un 4,5 % de ácido tartárico o la disolución de 2000 mg L<sup>-1</sup> al reductor. De todos modos, queda claro a la vista de los resultados anteriores, que ninguno de estos modificadores sirve para eliminar las interferencias en la determinación conjunta de Au, Cu, Cd, Ni, Zn y Sn.

### 3.2.1.2 Influencia de la 8-hidroxiquinoleína en la disminución de interferencias:

Teniendo en cuenta los resultados del apartado anterior se optó por utilizar la 8-hidroxiquinoleína también para eliminar las interferencias. La 8 hidroxiquinoleína es el aditivo que ya se encontraba en el medio de reacción para generar las especies volátiles.

Se estudió el efecto de la concentración de 8-hidroxiquinoleína en las interferencias de Cu y Ni sobre Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Zn. Para ello, se utilizaron concentraciones de 8-hidroxiquinoleína de 0, 38, 300, 1000 y 2000 mg/L. Se midieron las señales de emisión de 0,15 mg/L de Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Zn y 0,05 mg/L de Sn en ausencia de interferente y en presencia de 10 mg/L de Ni o Cu. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 7-13.

En el caso del Au parece no se produce una gran mejora en el control de interferencias al aumentar la concentración de 8-hidroxiquinoleína. Cuando la concentración de 8-hidroxiquinoleína es de 300 mg/L la señal de Au en presencia de Ni aumenta en un 5% (figura 7).

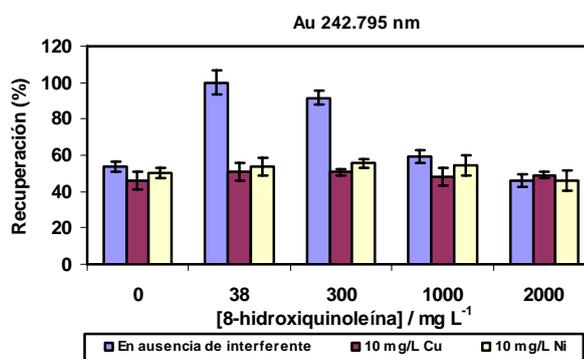


Fig. 7: Porcentaje de recuperación de la señal de emisión de Au después de la adición de interferente (Cu ó Ni 10 mg/L) en presencia de 8-hidroxiquinoleína (rango: 0-2000 mg/L).

La señal de Cu en presencia de 300 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y de Ni se incrementa en un 14% (con respecto a la señal de Cu en presencia de Ni cuando la concentración de oxina en la disolución es de 38 mg/L). Aunque la interferencia no se corrige por completo podría ser indicativo de que con la optimización adecuada del medio de reacción existe la posibilidad de eliminarla.

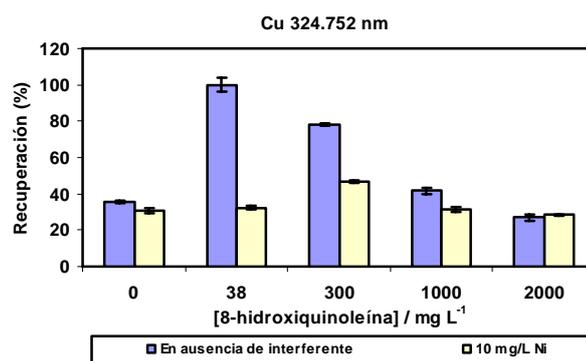


Fig.8: Porcentaje de recuperación de la señal de emisión de Cu después de la adición de interferente (Ni 10 mg/L) en presencia de 8-hidroxiquinoleína (rango: 0-2000 mg/L).

Las señales de Fe en presencia Ni y Cu se incrementan en un 50 % y en un 43 % cuando la concentración de oxina es de 300 mg/L (con respecto a las señales obtenidas cuando se emplea una concentración de oxina de 38 mg/L). Al seguir incrementando la concentración de modificador la sensibilidad disminuye en un 20% pero las señales de Fe en ausencia de interferente y en presencia de Ni o Cu se igualan por lo que se corregirían las interferencias (figura 9).

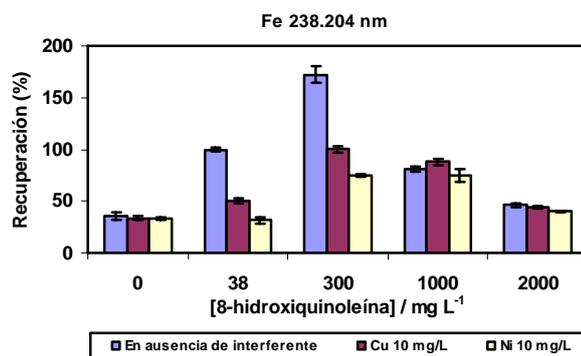


Fig. 9: Porcentaje de recuperación de la señal de emisión de Fe después de la adición de interferente (Cu o Ni 10 mg/L) en presencia de 8-hidroxiquinoleína (rango: 0-2000 mg/L)

En la figura 10 se observa el comportamiento del Ni en ausencia y presencia de Cu al ir incrementando la concentración de 8-hidroxiquinoleína en el medio de reacción. Cuando la concentración de 8-hidroxiquinoleína es de 300 mg/L la señal de Ni en presencia de Cu se incrementa en un 10 %. Al aumentar la concentración de 8-hidroxiquinoleína a 1000 mg/L las señales de Ni en presencia y ausencia de interferente se igualan pero la sensibilidad disminuye en un 50% con respecto a la que se obtiene para Ni en presencia de 38 mg/L de oxina.

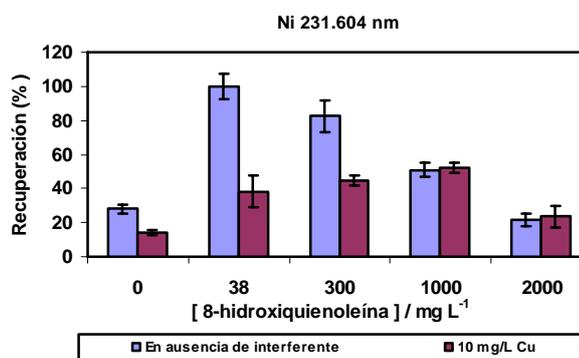


Fig. 10: Porcentaje de recuperación de la señal de emisión de Ni después de la adición de interferente (Cu o Ni 10 mg/L) en presencia de 8-hidroxiquinoleína (rango: 0-2000 mg/L).

En la figura 11 se observa el comportamiento del Zn en ausencia y presencia de Cu y Ni al ir incrementando la concentración de 8-hidroxiquinoleína en el medio de reacción. Cuando la concentración de 8-hidroxiquinoleína es de 300 mg/L, la señal de Zn en presencia de Ni y Cu se incrementa en un 20% y la señal de Zn en ausencia de interferente disminuye en un 60 %. Las intensidades de las tres señales se aproximan por lo que dejaría de haber interferencias, pero la sensibilidad disminuye de forma considerable.

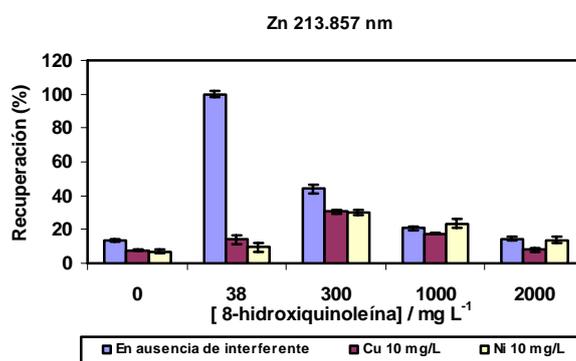


Fig.11: Porcentaje de recuperación de la señal de emisión de Zn después de la adición de interferente (Cu o Ni 10 mg/L) en presencia de 8-hidroxiquinoleína (rango: 0-2000 mg/L).

Como puede observarse en la figura 12, el Cd es el único elemento en el que el incremento de la concentración de oxina no hace que mejoren las interferencias aunque si la sensibilidad en la determinación de Cd en ausencia de interferente.

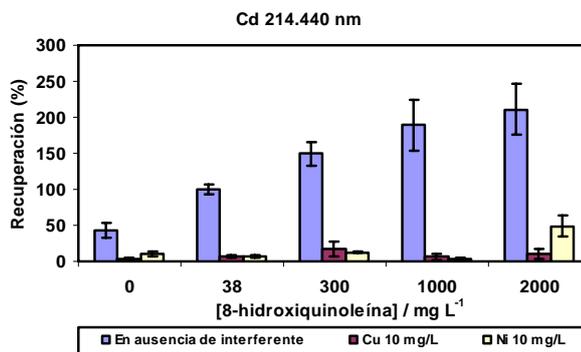


Fig. 12: Porcentaje de recuperación de la señal de emisión de Cd después de la adición de interferente (Cu o Ni 10 mg/L) en presencia de 8-hidroxiquinoleína (rango: 0-2000 mg/L).

El comportamiento del Sn en ausencia y presencia de interferente al ir incrementando la concentración de 8-hidroxiquinoleína se muestra en la figura 13. Es la concentración de 8-hidroxiquinoleína más elevada ( 2000 mg/L) la que hace que las señales de Sn en presencia de Cu y Ni se incrementen en un 27 y un 30 % respectivamente de forma que la presencia de Cu casi deja de suponer una interferencia (figura 13) .

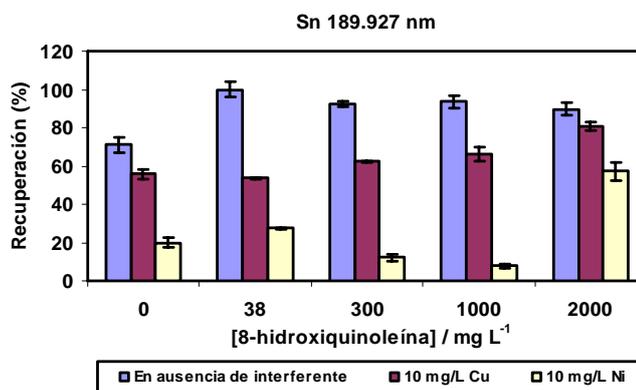


Fig.13: Porcentaje de recuperación de la señal de emisión de Sn después de la adición de interferente (Cu o Ni 10 mg/L) en presencia de 8-hidroxiquinoleína (rango: 0-2000 mg/L).

La 8-hidroxiquinoleína sí parece incrementar las señales de Au, Cu, Fe, Ni y Zn en presencia de interferente al aumentar su concentración en el medio de reacción entre 300 y 1000 mg/L. En el caso del Cd no se producen mejoras y en el caso del Sn es necesario incrementar su concentración hasta 2000 mg/L. Aunque la sensibilidad disminuye para casi todos los analitos, la concentración de 8-hidroxiquinoleína en el medio de reacción es uno de los parámetros que podría hacer posible la aplicación del método a matrices reales, por lo que será necesaria su reoptimización, teniendo en cuenta la matriz de la muestra escogida.

### **3.2.2 Optimización de los factores que afectan en la determinación de los metales por VG: diseño de experimentos.**

Para seleccionar los factores que afectan a la determinación de los distintos elementos en material de acero NIST SRM 363 se ha propuesto un diseño de experimentos composicional ortogonal  $2^3 +$  estrella + 2 experimentos en el centro del dominio. Los elementos estudiados fueron Au, Cr, Cu, Ni, y Sn. Se realizaron 16 experimentos. El diseño (tabla 2) se llevó a cabo en un único bloque. El diseño presenta 6 grados de libertad que son el número de comparaciones independientes que se encuentran disponibles para estimar el error experimental. Los factores incluidos en el diseño fueron: la concentración de 8-hidroxiquinoleína (rango 350-1000 mg/L), la concentración de ácido nítrico (rango entre 0,25 y 0,35 M), y el volumen de muestra que se debe considerar en la adición estándar (entre 2-10 mL a diluir en 25 mL).

El objetivo de este trabajo fue obtener la combinación de los factores que proporcionará las mejores intensidades de emisión corregidas para cada elemento. Para ello, se realizaron medidas por triplicado de las señales correspondientes a blancos y patrones de 0,9 mg/L. El diseño de experimentos y los resultados obtenidos se muestran en las tablas 2, 3 y 4. Se utilizaron las dos líneas más

sensibles para cada analito (Au 242,795 nm, Au 267,595 nm, Cr 267,716 nm, Cr 283,563 nm, Cu 324,752 nm, Cu 327,393 nm, Ni 321,604 nm, Ni 322,003 nm, Sn 189.927 nm y Sn 283,998 nm).

Tabla 2: .Diseño ortogonal composicional  $2^3$  + estrella + 2 puntos en el centro del diseño.

Exp.	[Oxina](mg/L)	[HNO <sub>3</sub> ] (M)	Vol. de digestión (mL)
1	675	0,2	6
2	350	0,05	2
3	1000	0,05	2
4	350	0,35	2
5	1000	0,35	2
6	350	0,05	10
7	1000	0,05	10
8	350	0,35	10
9	1000	0,35	10
10	256,7	0,2	6
11	1093,3	0,2	6
12	675	0,0069	6
13	675	0,39	6
14	675	0,2	0,85
15	675	0,2	11,15
16	675	0,2	6

*Tabla 3: Diseño ortogonal composicional  $2^3$  + estrella + 2 puntos en el centro del diseño*

Exp.	Intensidades corregidas				
	Au 242,795nm	Au 267,595 nm	Cr 267,716 nm	Cr 283,563 nm	Cu324,752 nm
1	67,8	48,2	28,1	-4,5	493,5
2	11,5	20,1	128,2	181,6	169,6
3	-0,6	-3	-11,1	-1,8	51,9
4	239,4	223,2	86,1	75	1791,8
5	85	46,1	50,7	53,9	602,3
6	239,4	223,2	86,1	75	1791,8
7	31,4	18,6	-173,6	-203,2	250,6
8	649	530,9	797,1	1075,2	5478,2
9	77,8	64,3	47,9	58,3	540,7
10	252,9	211,7	672,1	890,3	1935,8
11	29,1	47,1	0,7	48,3	356,8
12	50,7	43,1	429,2	554,5	402,7
13	290	229,4	160,7	200,6	2359,7
14	98,4	84,4	59,4	70,6	760,7
15	239,6	184,3	624,9	761,4	2310,7
16	102	94,4	121,9	182,1	854,8

Tabla 4: Diseño ortogonal composicional  $2^3$  + estrella + 2 puntos en el centro del diseño

Exp.	Intensidades corregidas				
	Cu327,393 nm	Ni231,604 nm	Ni232,003 nm	Sn235,485nm	Sn283,998 nm
1	392,1	73,6	32	1751,7	5118,4
2	153,4	25	19	221,9	404,8
3	49,4	9,7	0,4	2436,1	7114,1
4	1508,7	218,7	75,7	2205,3	6416,4
5	496	18,6	5,5	3292,4	9323,8
6	1508,7	218,7	75,7	2205,3	6416,4
7	241,3	27,8	13,2	481,1	1799,9
8	4474,8	992,8	410,2	2953,2	5482,6
9	484,1	24,7	15,9	3029,1	8657,6
10	1721,7	384,7	174,3	1425,9	2175,6
11	314	35,4	8,7	1687,1	4718,9
12	402,7	54,8	35,3	313	51
13	1909	192,2	63,5	3389,1	9899,7
14	530,2	62,8	26,4	3734,1	10625,3
15	1797	370,9	140,7	3476,8	9596,4
16	724,4	87,3	38,4	2722,4	7637,4

En la tabla 5 se muestra el coeficiente de ajuste del modelo  $R^2$  sin ajustar y ajustado a los grados de libertad. Los ajustes son mejores teniendo en cuenta las interacciones de orden 2.

*Tabla 5:  $R^2$  para efectos principales y teniendo en cuenta los efectos de orden 2.*

	Efectos principales		Efectos de Orden 2	
	$R^2$ / %	$R^2$ (ajustado para g.d. l.) / %	$R^2$ / %	$R^2$ (ajustado para g.d. l.) / %
Au 242,795 nm	74,2	67,7	96,6	91,5
Au 267,595 nm	75,4	69,2	95,9	89,8
Cr 267,716 nm	45,9	32,4	64,7	11,7
Cr 283,563 nm	43,3	28,9	64,3	10,8
Cu 324,752 nm	70,9	63,6	95,1	87,8
Cu 327,393 nm	72,1	65,1	95,6	88,9
Ni 231,604 nm	62,0	52,5	83,0	93,2
Ni 232,003 nm	60,2	50,2	90,9	77,2

A partir de los datos anteriores se halló la máxima intensidad corregida para de la determinación conjunta de Au, Cu, Ni y Cr. Las condiciones óptimas individuales para los cuatro elementos fueron similares, entre 290 y 250 mg/L de 8-hidroxiquinoleína entre 0,36 y 0,39 mol/L de ácido nítrico y 11,14 mL de disolución de digerido.

El procedimiento utilizado determina la combinación de factores experimentales que optimiza simultáneamente varias respuestas. La función Deseabilidad (Desiderability) proporciona el porcentaje de aceptación en tanto por uno de la respuesta calculada con respecto a los objetivos; en este caso el objetivo fue obtener el máximo valor de intensidad corregida (figuras 14,15 y 16).

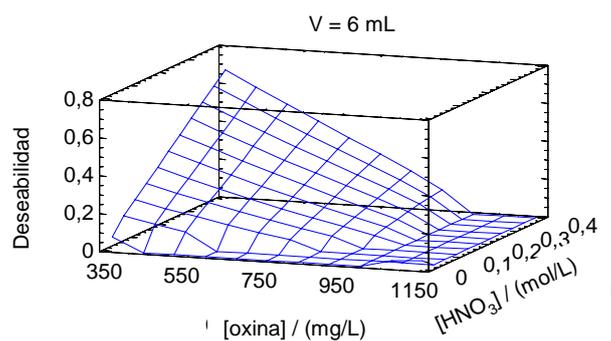


Fig. 14: Gráficos de superficie de respuesta de la deseabilidad en función de las concentraciones de ácido y oxina.

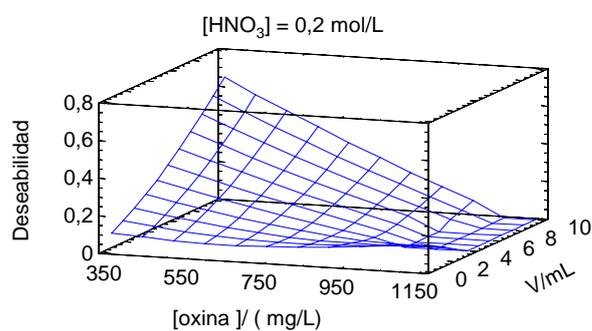


Fig. 15: Gráficos de superficie de respuesta de la deseabilidad en función del volumen de digestión y la concentración de oxina.

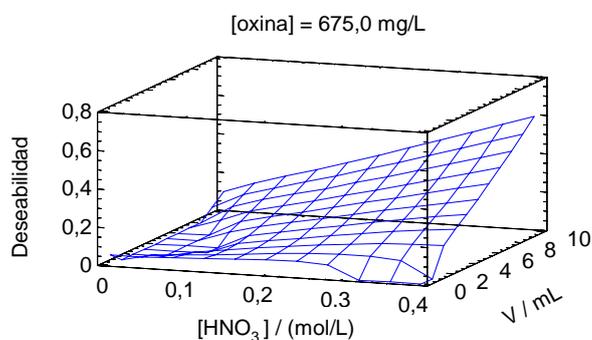


Fig. 16: Gráficos de superficie de respuesta de la deseabilidad en función del volumen de digestión y la concentración de ácido nítrico.

Las concentraciones óptimas obtenidas fueron: 256 mg/L de 8-hidroxiquinoleína, 0,39 M de ácido nítrico, y 11,14 mL de digerido. Estas fueron las mejores condiciones de generación para la generación de vapor de Au, Cr, Cu y Ni.

Sin embargo, las mejores señales para el Sn se obtuvieron en condiciones opuestas a las de los otros elementos: una concentración de oxina próxima al nivel más alto (832 mg/L) y un menor volumen de muestra (0,85 mL). Por ello, no se incluyó en la optimización.

### **3.2.3 Ampliación del método: Determinación de Al, Mn, V, y Zr.**

Como el material de referencia certificado contenía también Al, Mn, V y Zr y sus señales se observaron en las condiciones optimizadas, se decidió incluirlos en el método. Fue necesario comprobar que las señales de estos elementos también se incrementan al aumentar su concentración y que su presencia no afectó a la determinación de los otros elementos. En primer lugar, se prepararon patrones acuosos que además de Au, Cu, Cd, Cr, Ni, Sn y Zn contenían concentraciones de Al, Mn, V, y Zr entre un 0 y 3 mg /L . Las concentraciones de Co, oxina y HNO<sub>3</sub> en las disoluciones acuosas de los metales fueron las obtenidas en el óptimo del diseño: 1 mg/L de Co , 256 mg/L de oxina y 0,39 M de HNO<sub>3</sub>. Así se comprobó que se podían obtener calibrados de Al, Mn, V y Zr mediante generación de vapor. Además, se constató que la adición de Al, Mn, V y Zr no suponía una interferencia en la determinación de los otros elementos mediante el estudio de la exactitud del método: se obtuvieron buenas recuperaciones analíticas para Au, Cd y Zn y concordancia entre el valor del material de referencias certificado y el valor experimental en el caso de Cu, Ni y Sn.

### **3.2.4 Características analíticas**

#### **3.2.4. 1 Calibrados y gráficos de adición estándar.**

Se utilizó el método de adiciones estándar para medir las concentraciones de los distintos elementos en el acero. Las disoluciones patrón se prepararon en matraces de 25 mL y contenían: 10 mL de digerido, concentraciones de todos los elementos entre un 0 y 4,8 mg/L (excepto para el Sn que se añadieron concentraciones entre 0 y 0,4 mg/L), 1 mg/L de cobalto, 256 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y 0,39 M de ácido nítrico. El Sn fue determinado utilizando una recta de calibrado en vez de una recta de adición. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6. En cada recta de adición:  $I$  es la intensidad de emisión,  $r$  es el coeficiente de regresión y las concentraciones de los metales están expresadas en mg/L. También se muestran las rectas obtenidas utilizando nebulización convencional. En la mayoría de los casos, las pendientes de las rectas obtenidas al introducir la muestra mediante nebulización fueron mayores que las obtenidas utilizando generación de vapor.

*Tabla 6: Rectas de adición empleando nebulización o generación de vapor (VG), límites de detección y cuantificación ; y coeficientes de variación (CV) para las líneas más sensibles de cada elemento*

Elemento	Calibrado	LOD/LOQ mg/L	CV(%)
Al 308,215 nm	$I = 2298,5[M] + 2146,2$ $r = 0,997$	0,046/0,015	1,6
	$I = 131,18[M] + 736,5$ $r = 0,978$ (VG)	0,29/0,98	1,1
Au 242,795 nm	$I = 3333,9[M] - 519,79$ $r = 0,995$	0,012/0,041	2,4
	$I = 1125,6[M] + 71,3$ $r = 0,997$ (VG)	0,025/0,083	8,9
Cd 214,440 nm	$I = 3986,5[M] + 294,88$ $r = 1,000$	0,0033/0,011	3,4
	$I = 5116,2[M] - 400,2$ $r = 0,997$ (VG)	0,024/0,083	10
Cr 283,563 nm	$I = 13180[M] + 76316$ $r = 0,995$	0,031/0,010	0,7
Cu 327,393 nm	$I = 16324[M] + 7799,9$ $r = 0,999$	0,004/0,013	0,7
	$I = 4674,7[M] + 3796,3$ $r = 0,998$ (VG)	0,029/0,096	3,0
Mn 257,610 nm	$I = 63295[M] + 381527$ $r = 0,998$	0,00089/0,0030	1,1
	$I = 1263,7[M] + 7797,4$ $r = 0,997$ (VG)	0,035/0,117	3,3
Ni 231,604 nm	$I = 2319,7[M] + 2845,7$ $r = 0,999$	0,021/0,069	1,0
	$I = 2335,3[M] + 2795,1$ $r = 0,999$ (VG)	0,045/0,150	4,0
Sn 189,927 nm	$I = 2642,5[M] + 67,197$ $r = 0,998$ (VG)	0,035/0,12	3,5
V 309,310 nm	$I = 44740[M] + 55084$ $r = 0,999$	0,0016/0,0053	0,8
	$I = 13815[M] + 207,5$ $r = 0,999$ (VG)	0,021/0,070	4,1
Zn 213,857 nm	$I = 3096,3[M] + 489,04$ $r = 1,000$	0,015/0,050	4,4
	$I = 719,42[M] + 110,0$ $r = 0,999$ (VG)	0,026/0,088	7,6
Zr 257,139 nm	$I = 6728,8[M] + 1460,9$ $r = 0,999$	0,0067/0,022	2,1
	$I = 2900,3[M] + 423,7$ $r = 0,997$ (VG)	0,012/0,042	6,9

#### **3.2.4.2 Límites de detección**

En la tabla 6 se muestran los límites de detección y cuantificación para las líneas más sensibles de cada elemento obtenidas utilizando nebulización convencional o generación de vapor (VG).

#### **3.2.4.3 Precisión.**

Los resultados del estudio de la precisión del método en una medición se muestran en la tabla 6. Fue calculada llevando a cabo 11 réplicas de un blanco de adición (10 mL de SRM 363 digestión de acero en 25 mL; la disolución final incluye 1 mg/L de cobalto, 256 mg/L de 8-hidroxiquinoleína, y 0,39 M de ácido nítrico). Los valores del coeficiente de variación obtenidos fueron menores del 10% e incluyeron las variaciones debidas a la reacción de generación de vapor y la variación instrumental.

#### **3.2.4.3 Exactitud**

La exactitud del método de generación de vapor VG-ICP-OES se estudió analizando el acero SRM 363 por triplicado utilizando rectas de adición estándar para las determinaciones. El Sn fue determinado en el calibrado en vez de mediante adición (en el caso del Sn la dilución fue de 5mL en 25 mL en vez de 10 mL en 25 mL, con esta dilución no fue necesario hacer adición ya que los valores pudieron ser medidos en un calibrado). Hubo buena concordancia entre los valores certificados y los valores obtenidos se muestran en la tabla 7. Se aplicó un test t de comparación de dos resultados experimentales con un nivel de significación de 0,05. El Cr fue la excepción ( $0,78 \pm 0,03$  frente a  $1,31 \pm 0,01$  %, valor certificado). En el caso de Au, Cd y Zn se utilizó la recuperación analítica para decidir si era posible su determinación empleando este método ya que las concentraciones en el material de referencia estuvieron por debajo de nuestro límite de detección para el Au o por no tener valor certificado para Cd y Zn. Las recuperaciones analíticas

fueron de un 96,5%, 99,1%, y 97,9 % para una concentración de Au, Cd y Zn de 2,4 mg/L. La recuperación obtenida puede considerarse aceptable para los analitos teniendo en cuenta la complejidad de la matriz.

*Tabla 7 : Exactitud : Material de referencia de acero NIST SRM 363*

Elemento (línea)	Valor certificado (%)	Valor experimental (%)
Al 308,215 nm	0,24 ± 0,001	0,25 ± 0,01
Au 242,795 nm	0,0005 ± 0,0001	ND
Cd 214,440 nm	-	-
Cu 327,393 nm	0,10 ± 0,01	0,11 ± 0,01
Mn 257,610 nm	1,50 ± 0,01	1,50 ± 0,03
Ni 231,604 nm	0,30 ± 0,01	0,29 ± 0,01
Sn 189,927 nm	0,104 ± 0,005	0,11 ± 0,01
V 309,310 nm	0,31 ± 0,01	0,31 ± 0,01
Zn 213,857 nm	0,00066 (valor informativo)	ND
Zr 257,139 nm	0,049 ± 0,001	0,047 ± 0,002

## 4. DISCUSIÓN

En este capítulo se aplicó la generación de vapor a la determinación conjunta de 11 elementos en un acero. La generación de vapor de metales está desafortunadamente plagada de interferencias químicas en fase líquida, esto podría deberse a que otros elementos compiten por los analitos en la reacción con  $\text{BH}_4^-$ . Previamente, se desarrolló un método de generación de vapor para la determinación de Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn mediante ICPOES que presentaba interferencias pronunciadas de Ni y Cu sobre el resto de los elementos.

Una forma común de eliminar las interferencias en fase líquida es el uso de agentes enmascarantes. En el caso del Au existen varios procedimientos: la adición de AEDT<sup>13</sup> a la muestra o al reductor, el incremento de la concentración de  $\text{HCl}$ <sup>13</sup> en las muestras y la adición de tiourea a la disolución de la muestra<sup>12</sup>. Existen pocos aditivos que se hayan utilizado para la eliminación de interferencias en la determinación de varios elementos mediante generación de vapor. Este es el caso de el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o el  $\text{KF}$  que sirvieron para enmascarar grandes cantidades de iones de Fe en la determinación de Au, Ag, Cu, Co y Ni<sup>14</sup> en acero. Recientemente se utilizaron líquidos iónicos<sup>9,11</sup> para la derminación de Ag, Au y Cu en mineral de Ag, mineral de Au y hojas de melocotonero y té. El método presento interferencias pronunciadas de Cu y Au sobre Ag y de Cu y Ag sobre Au. H Sun y S. Suo<sup>38</sup> determinaron Cd y Zn mediante VG AFS utilizando 3 mg/L de 8-hidroxiquinoleína como modificador y realizaron también un estudio de interferencias, los niveles de Cu y Ni tolerados para Cd y Zn fueron: Cu(II) 2 mg/L y Ni(II) 0.3 mg/L para Zn, Cu(II) 0.5 mg/L para Cd.

En este trabajo se presenta el incremento de concentración de 8-hidroxiquinoleína hasta 250 mg/L como una alternativa para eliminar las interferencias, ya que permite realizar calibrados de concentraciones entre 0 y 4,8

mg/L de Al, Au, Cr, Cu, Mn, Ni, V y Zn en digeridos de acero que es una matriz que contiene una gran cantidad de iones Fe y de otros elementos metálicos. Utilizando la 8-hidroxiquinoleína como agente enmascarante no resulta necesario complicar la preparación de las muestra como cuando se utilizan resinas<sup>6,7</sup> u otros agentes enmascarantes<sup>13</sup> que podrían requerir cambios en el pH. Sin embargo, no se consigue una mejora de sensibilidad con respecto a la que se obtiene mediante nebulización convencional con el empleo de generación de vapor en su aplicación a muestras de acero.

La principal ventaja del método desarrollado es su sencillez ya que no requiere más que una simple digestión ácida sobre una placa calefactora, y la preparación de una adición, y permite la determinación de 11 metales en un acero de manera simultánea utilizando generación de vapor.

## 5. CONCLUSIONES

Se estudiaron las condiciones para la determinación conjunta de Al, Au, Cd, Cu, Mn, Ni, Sn, V, Zn y Zr en acero mediante HG-ICPOES en presencia de concentraciones constantes de 8-hidroxiquinoleína y Co.

✓ Se realizaron experimentos empleando aditivos típicos de la generación de hidruros (tiourea, KI, ácido tartárico, AEDT y L-cisteína). El empleo de este tipo de aditivos resultó efectivo para Sn y Cd pero no tanto para el resto de los elementos exceptuando al Au en presencia de un 4,5 % de ácido tartárico o de 2000 mg L<sup>-1</sup> de AEDT añadidos al reductor. Sin embargo, la 8-hidroxiquinoleína que es el aditivo empleado para incrementar el rendimiento de reacción sí resultó efectiva para Au, Fe, Cu, Ni y Zn en concentraciones entre 300 y 1000 mg/L, aunque se observó que la sensibilidad disminuye al incrementar su concentración. Este aditivo no funcionó para la corrección de las interferencias de Cu y Ni sobre el Cd y el Sn.

✓ Se reoptimizaron las condiciones de la determinación mediante un diseño compositivo ortogonal de 2<sup>4</sup> + estrella para obtener los valores óptimos de los factores relevantes en la determinación de Au, Cr, Ni, Sn y Zn: concentración de oxina, concentración de ácido nítrico y volumen de digerido. Las condiciones óptimas fueron: una concentración de oxina de 256 mg/L, una concentración de ácido nítrico de 0,39 mol/L, un volumen de digerido de 11,14 mL.

✓ Se prepararon patrones acuosos que además de Au, Cu, Cd, Cr, Ni, Sn y Zn contenían concentraciones de todos los elementos entre un 0 y 3 mg/L de Al, Mn, V, y Zr. Además contienen 1 mg/L de cobalto, 256 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y 0,39 M de ácido nítrico. Se comprobó que también se obtenían las rectas de calibrado para esos elementos y se decidió incluirlos en el método.

✓ Se comprobó la existencia de las especies volátiles de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn mediante la realización de medidas de los mismos substituyendo en NaBH<sub>4</sub> por Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

✓ Se estudió la linealidad del método para un intervalo de concentraciones entre 0,5 y 4,8 mg/L de los analitos excepto para el Sn (su intervalo lineal se encontró entre 0-0,4 mg/L) y para el Zr (sólo se obtuvieron valores lineales hasta 2,8 mg/L). Se encontraron coeficientes de regresión de 0,995 y superiores para la mayoría de las rectas.

✓ Se estudió la sensibilidad del método y se obtuvieron valores de límite de detección entre 10 y 50 µg/L para todos los metales.

✓ Se estudió la precisión del método y se obtuvieron valores de CV menores del 10% para todos los elementos por lo que se puede concluir que el método es preciso.

✓ Se estudió la exactitud del método y se obtuvo que los valores certificados concordaron con los valores obtenidos para Al, Au,

Cd, Cu, Mn, Ni, Sn, V y Zr. Como el límite de detección no era lo suficientemente alto en el caso del Au y el material de referencia no tenía certificados el Cd y el Zn se estudió la recuperación analítica para estos elementos. Las recuperaciones analíticas fueron de un 96,5%, 99,1%, y 97,9 % para una concentración de Au, Cd y Zn de 2,4 mg/L.

## **6. BIBLIOGRAFÍA**

1. Sturgeon R. Vapor generation for atomic spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007;388(4):733-734.
2. Pohl P. Recent advances in chemical vapour generation via reaction with sodium tetrahydroborate. *Trends in Analytical Chemistry* 2004;23(1):21-27.
3. Pohl P, Prusisz B. Chemical vapor generation of noble metals for analytical spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007;388(4):753-762.
4. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW, D'Ulivo A. Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005;20(4):255-265.
5. Matoušek T, Sturgeon RE. Surfactant assisted chemical vapour generation of silver for AAS and ICP-OES: a mechanistic study. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(5):487-494.
6. Du X, Xu S. Flow-injection chemical vapor-generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry. *Fresenius'Journal of Analytical Chemistry* 2001;370(8):1065-1070.
7. Ma H, Fan X, Zhou H, Xu S. Preliminary studies on flow-injection in situ trapping of volatile species of gold in graphite furnace and atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2003;58(1):33-41.
8. Xu S, Sturgeon RE. Flow injection chemical vapor generation of Au using a mixed reductant. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2005;60(1):101-107.
9. Zhang C, Li Y, Wu P, Jiang Y, Liu Q, Yan XP. Effects of room-temperature ionic liquids on the chemical vapor generation of gold:

- Mechanism and analytical application. *Analytica Chimica Acta* 2009;650(1):59-64.
10. Zhang C, Li Y, Wu P, Yan XP. Synergetic enhancement effect of ionic liquid and diethyldithiocarbamate on the chemical vapor generation of nickel for its atomic fluorescence spectrometric determination in biological samples. *Analytica Chimica Acta* 2009.
  11. Zhang C, Li Y, Cui XY, Jiang Y, Yan XP. Room temperature ionic liquids enhanced chemical vapor generation of copper, silver and gold following reduction in acidified aqueous solution with KBH<sub>4</sub> for atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2008;23(10):1372-1377.
  12. Li Z. Studies on the determination of trace amounts of gold by chemical vapour generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2006;21(4):435-438.
  13. Pohl P, Zyrnicki W. Analytical features of Au, Pd and Pt chemical vapour generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(7):798-801.
  14. Duan X, McLaughlin RL, Brindle ID, Conn A. Investigations into the generation of Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Sn and Zn by vapour generation and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, together with a mass spectrometric study of volatile species. Determination of Ag, Au, Co, Cu, Ni and Zn in iron. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;17(3):227-231.
  15. D'Ulivo A, Baiocchi C, Pitzalis E, Onor M, Zamboni R. Chemical vapor generation for atomic spectrometry. A contribution to the comprehension of reaction mechanisms in the generation of volatile hydrides using borane complexes. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2004;59(4):471-486.

16. Dedina J, Tsalev DL, Slavin W. Hydride generation atomic absorption spectrometry: Wiley; 1995.
17. de Campos RC, Grinberg P, Takase I, Luna AS. Minimization of Cu and Ni interferences in the determination of Sb by hydride generation atomic absorption spectrometry: the use of picolinic acid as masking agent and the influence of l-cysteine. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2002;57(3):463-472.
18. Marcucci K, Zamboni R, D'Ulivo A. Studies in hydride generation atomic fluorescence determination of selenium and tellurium. Part 2—effect of thiourea and thiols. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2001;56(4):393-407.
19. Chanvaivit S, Brindle ID. Matrix independent determination of hydride-forming elements in steels by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2000;15(8):1015-1018.
20. Overduin SD, Brindle ID. Determination of hydride-forming elements in high purity coppers by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2001;16(3):289-292.
21. Rodriguez Y, Tyson JF. Determination of antimony by atomic absorption spectrometry with flow injection hydride generation by a tetrahydroborate-form anion-exchanger. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2006;21(8):757-762.
22. Danadurai KSK, Hsu YL, Jiang SJ. Determination of selenium in nickel-based alloys by flow injection hydride generation reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;17(5):552-555.

23. Mesko MF, Pozebon D, Flores É, Dressler VL. Determination of tellurium in lead and lead alloy using flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2004;517(1-2):195-200.
24. Matusiewicz H, Krawczyk M. Determination of cadmium and lead in reference materials by volatile species generation with in situ trapping flame atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* 2006;83(1):17-23.
25. D'Ulivo A, Marcucci K, Bramanti E, Lampugnani L, Zamboni R. Studies in hydride generation atomic fluorescence determination of selenium and tellurium. Part 1—self interference effect in hydrogen telluride generation and the effect of KI. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2000;55(8):1325-1336.
26. D'Ulivo A, Gianfranceschi L, Lampugnani L, Zamboni R. Masking agents in the determination of selenium by hydride generation technique. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2002;57(12):2081-2094.
27. Masson P, Prunet T, Orignac D. Arsenic Determination in Plant Samples by Hydride Generation and Axial View Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Microchimica Acta* 2006;154(3):229-234.
28. D'Ulivo A, Onor M, Pitzalis E. Role of hydroboron intermediates in the mechanism of chemical vapor generation in strongly acidic media. *Analytical Chemistry* 2004;76(21):6342-6352.
29. Deng TL, Chen YW, Belzile N. Antimony speciation at ultra trace levels using hydride generation atomic fluorescence spectrometry and 8-hydroxyquinoline as an efficient masking agent. *Analytica Chimica Acta* 2001;432(2):293-302.
30. D'Ulivo A, Mester Z, Sturgeon RE. The mechanism of formation of volatile hydrides by tetrahydroborate (III) derivatization: A mass

- spectrometric study performed with deuterium labeled reagents. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2005;60(4):423-438.
31. Marrero J, Smichowski P. Evaluation of vapor generation for the determination of nickel by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2002;374(2):196-202.
  32. Cerutti S, Moyano S, Marrero J, Smichowski P, Martinez LD. On-line preconcentration of nickel on activated carbon prior to its determination by vapor generation associated to inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005;20(6):559-561.
  33. Smichowski P, Fariás S, Arisnabarreta SP. Chemical vapour generation of transition metal volatile species for analytical purposes: Determination of Zn by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *The Analyst* 2003;128(6):779-785.
  34. Sturgeon RE, Liu J, Boyko VJ, Luong VT. Determination of copper in environmental matrices following vapor generation. *Analytical Chemistry* 1996;68(11):1883-1887.
  35. Xu S, Sturgeon RE, Guo Y, Zhang W, Zhao H. Chemical Vapor Generation of Cu: Optimization of Generation Media. *Annali di Chimica* 2005;95.
  36. Erta G, Ataman OY. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of gold by vapor formation and in situ trapping in graphite tubes. *Applied spectroscopy* 2004;58(10):1243-1250.
  37. Erta G, Ataman OY. Interference effect of iron on the determination of gold in geological samples using the vapor generation technique and

- preconcentration in a graphite furnace. *Applied spectroscopy* 2006;60(4):423-429.
38. Sun H, Suo R, Lu Y. Determination of zinc in food using atomic fluorescence spectrometry by hydride generation from organized media. *Analytica Chimica Acta* 2002;457(2):305-310.
  39. Sun HW, Suo R. Enhancement reagents for simultaneous vapor generation of zinc and cadmium with intermittent flow system coupled to atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2004;509(1):71-76.
  40. Sun H, Suo R. Determination of ultra-trace amounts of nickel in environmental samples by atomic absorption spectrometry with in-situ trapping of volatile species in an iridium-palladium coated graphite furnace. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 2008;88(11):791-801.
  41. Peña-Vázquez E, Villanueva-Alonso J, Bermejo-Barrera P. Optimization of a vapour generation method for metal determination using ICP-OES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2007;22(6):642-649.

## **CAPÍTULO 4**

**Determinación de metales mediante  
CVG HRCSAAS.**



**ÍNDICE**

1.OBJETIVO.....	189
2. INTRODUCCIÓN.....	190
2.1. CARACTERÍSTICAS ESPECIALES DEL HRCSAAS.....	190
2.1.1 Corrección de fondo.....	192
2.1.2 Aplicaciones.....	193
2.1.3 Generación de vapor empleando como atomizador una celda de cuarzo.....	196
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	198
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	198
3.1.1 Aparatos.....	198
3.1.2 Reactivos.....	199
3.1.3 Procedimiento experimental.....	199
3.2. RESULTADOS.....	202
3.2.1 Experimentos iniciales.....	202
3.2.1 Selección de la temperatura de la celda de cuarzo.....	202
3.2.3 Selección del bucle de reacción.....	204
3.2.4 Selección de las variables que afectan en la determinación.....	205
3.2.5 Optimización de los factores que afectan a la determinación: la concentración de ácido.....	209
3.2.6 Condiciones óptimas.....	211
3.2.7 Características Analíticas.....	211
3.2.8 Corrección de fondo.....	217
4 DISCUSIÓN.....	221
5. CONCLUSIONES.....	224
6 BIBLIOGRAFÍA.....	226



## **1. OBJETIVO**

El objetivo del trabajo recogido en este capítulo es el desarrollo de un método multielemental para la determinación de metales nobles y de transición mediante generación de hidruros usando como técnica de detección la HG QT HRCSAAS.

En este trabajo se evaluará la posibilidad de determinar metales nobles y de transición mediante HG-QT-HRCSAAS. Las especies volátiles de Ag, Cd, Ni, Zn, Cu y Co fueron generadas mezclando las disoluciones acidificadas que contienen 8-hidroxiquinoleína con borohidruro sódico y utilizando la celda de cuarzo como atomizador.

Uno de los problemas de la generación vapor cuando se utiliza como atomizador una celda de cuarzo es que se pueden producir interferencias en la atomización. Este tipo de instrumentos permite identificar productos diatómicos gaseosos formados en el atomizador y utilizar esa información en la corrección de interferencias.

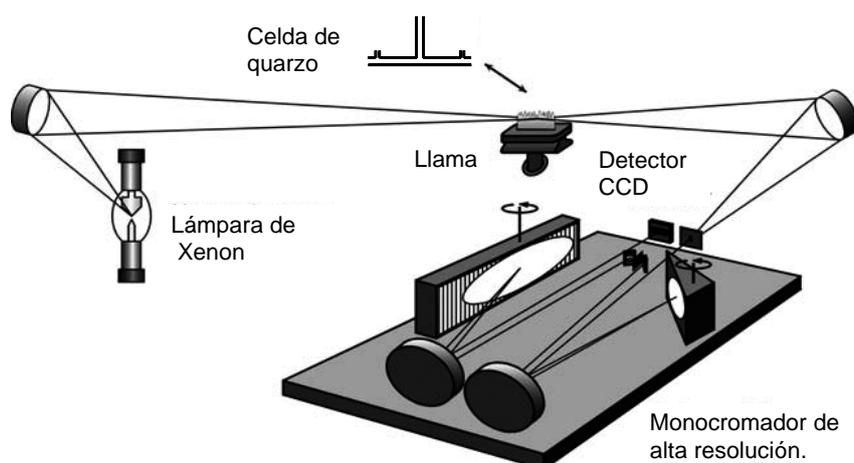
## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. CARACTERÍSTICAS ESPECIALES DEL HRCSAAS

La Espectroscopía de Absorción Atómica con Fuente Continua de Alta Resolución (HRCSAAS) es una alternativa a la Absorción Atómica convencional. Permite determinar secuencialmente elementos con unos límites de detección cinco veces mejores<sup>1</sup>. Esto se debe a la combinación de una lámpara de xenón, el doble monocromador de alta resolución y al uso de un detector de acoplamiento de carga CCD. El espectro en torno a la línea de absorción del analito está a la vista, y así el usuario tiene más información y más posibilidades de corregir el fondo y eliminar las interferencias<sup>2</sup>.

En este instrumento la radiación continua es dispersada mediante un monocromador de prisma. La sección del espectro que contiene a la línea del elemento que queremos medir pasa a través de una rendija y es resuelta por un monocromador de red Echelle. El segundo monocromador (Echelle grating monochromator) no tiene rendija de salida por lo que la sección del espectro que pasa a través de la rendija intermedia cubre un intervalo espectral de entre 0,3 y 3 nm. Esa sección del espectro alcanza el detector con 512 píxeles de los cuales se utilizan 200 en la medida. La señal del analito se evalúa utilizando 3 de esos 200 píxeles. El resto se utilizan para corregir el fondo de manera simultánea proporcionando una línea de base muy estable. Cualquier cambio en la intensidad de la lámpara es corregido de forma automática.

Para cada posición del monocromador, por lo menos dos líneas de la lámpara de Ne son enfocadas en el detector de manera simultánea. La longitud de onda se calibra comparando la posición de las líneas de neón esperada con la posición obtenida; cuando es necesario, se hace un ajuste final rotando el monocromador. Después de calibrar se fija la líneas de interés.



*Fig. 1: Espectrómetro absorción atómica con fuente continua (HRCSAAS).*

Las *ventajas* de este tipo de instrumento son:

- a. Mejora de la relación señal/ruido por la mayor intensidad de la fuente de radiación, dando una mejor precisión y una mejora de los límites de detección.
- b. El uso de píxeles laterales permite ampliar el rango lineal hasta cinco órdenes de magnitud (disminuyendo la sensibilidad).
- c. La posibilidad de utilizar líneas secundarias.
- d. Permite determinar elementos nuevos para los que hasta ahora no existían lámparas de cátodo hueco o de descarga sin electrodos.

- e. Permite la corrección de fondo simultánea.
- f. El software permite guardar espectros de referencia y restarlos del espectro de la muestra.

### 2.1.1 Corrección de fondo

La corrección de fondo se lleva a cabo en dos etapas:

a. La *corrección de fondo continuo*: Este tipo de corrección se realiza a priori, es decir, mientras se llevan a cabo las medidas. La medida y la corrección se efectúan de manera simultánea. Sirve para evitar el efecto de las variaciones del fondo debidas a la radiación dispersada o a absorción molecular. El fondo continuo se corrige mediante medidas de absorción usando píxeles de corrección.

b. La *corrección del fondo estructurado*: Este tipo de corrección se realiza a posteriori, es decir después de llevar a cabo las medidas y sólo si es necesario. Sirve para evitar interferencias debidas a otros átomos o moléculas diatómicas. Al realizar las medidas este tipo de señal es resuelta, el usuario puede visualizarla<sup>3</sup> y almacenar espectros de referencia en el software (p. ej.: el espectro correspondiente a la molécula de NO). Si se producen interferencias, puede restar uno o varios de estos espectros de referencia al espectro de la muestra. Utilizando este procedimiento, se elimina el fondo estructurado que corresponde al espectro de referencia.

A continuación se comparan la corrección de fondo en instrumentos de fuente continua y la corrección que se utiliza en instrumentos con fuentes de líneas:

La técnica de corrección de fondo con lámpara de deuterio se basa en que la absorción de fondo es continua en el rango del espectro transmitido por la rendija del monocromador, por eso el fondo discontinuo no es corregido con exactitud.

La corrección de fondo mediante efecto Zeeman es mucho más adecuada para el control de interferencias pero presupone que el fondo es igual cuando se aplica el campo magnético que cuando no se aplica. Esto puede llegar a producir problemas de sobrecorrección en algunos casos<sup>4</sup>.

### **2.1.2 Aplicaciones**

Otra ventaja de este tipo de equipos es que abren nuevas posibilidades en el *análisis de muestras sólidas* y en la determinación de *no metales mediante absorción molecular*<sup>2</sup>.

#### **2.1.2.1 Análisis de muestras sólidas**

El *análisis de muestras sólidas*, presenta las siguientes ventajas : a) una mayor capacidad de detección, b) mayor velocidad de análisis, c) se reduce el riesgo de contaminación, d) se evita el uso de ácidos e) permite realizar test de homogeneidad de la muestra y realizar medidas preliminares orientativas sin necesidad de preparar las muestras. Por otro lado, los problemas que se presentan son: a) las dificultades para introducir muestras sólidas en el tubo de grafito, b) el mayor coeficiente de variación debido a su falta de homogeneidad y c) la necesidad de materiales de referencia adecuados para la matriz de la muestra.

La aportación de los equipos de absorción atómica con fuente continua a la determinación directa de muestras sólidas consiste en que permiten visualizar la línea del analito y la absorción molecular interferente haciendo posible separar las señales en el tiempo optimizando la temperatura; de esa manera se evita el uso de modificadores. También permiten evaluar la absorbancia utilizando los píxeles laterales de forma que se aumentaría la sensibilidad y se podría expandir el rango lineal hasta cinco órdenes de magnitud de forma que no se requieren diluciones<sup>5,6</sup>.

### 2.1.2.2 Determinación de no metales mediante absorción molecular.

La determinación de no metales como el flúor (F), el cloro (Cl), el bromo (Br), el yodo (I); el azufre (S) y el fósforo (P) resulta complicada utilizando absorción atómica<sup>1</sup>. Algunos autores<sup>7</sup> determinaron no metales empleando una cámara de grafito convencional. Utilizaron lámparas de elementos cuyo espectro de absorción solapaba parte del espectro de una molécula diatómica que contenía F, Cl, Br, I, S o P (p.ej. el uso de una lámpara de Pt que permite a 234,0 nm para la determinación de InS cuyo máximo de absorción molecular se encuentra a 234,5 nm). Midiendo la absorción de la molécula cuantificaron la cantidad de halógeno en la muestra. Los mejores límites de detección obtenidos fueron: 0,004 mg/L para F (usando la molécula de AlF en la línea de 227,45 nm), 1 mg/L para el S (empleando la molécula SnS en la línea de 276,6 nm), 0,15 mg/L para el Cl (utilizando la molécula de MgCl en la línea de 376,3 nm), y 2,5 mg/L (usando la molécula de AlBr).

El HR-CS-AAS contiene una lámpara de xénon de alta intensidad que permite medir bandas moleculares situadas en cualquier parte del espectro entre 190 y 900 nm. Esto hizo posible la determinación de S, P, F, Cl, Br y I utilizando absorción molecular sin la limitación que supone el uso de fuentes de líneas. A continuación se comentarán algunos de los resultados de la determinación de no metales mediante absorción molecular en equipos de fuente continua.

M. D. Huang y col.<sup>8,9</sup> seleccionaron las moléculas adecuadas para la determinación de F, Cl, S y P usando una llama. Realizaron un estudio de interferencias para cada una de las moléculas estudiadas incluyendo metales y ácidos concentrados. También estudiaron el rango lineal del método para cada elemento. Obtuvieron los siguientes límites de detección: 1 mg/L para F, 3 mg/L para Cl, 2,4 mg/L para S y 2,6 mg/L para P. En una publicación posterior<sup>10</sup>, los mismos autores mejoraron la sensibilidad del método utilizando una cámara de

grafito. Optimizaron las condiciones para las moléculas GaF, AlCl, CS y PO y obtuvieron unos límites de detección: de entre 1,2 y 0,23 mg/L para el S, 0,44 y 0,09 mg/L para el P, 1,3 y 0,9 µg/L para F y entre 30 y 7 µg/L para el Cl.

Los límites de detección que se obtienen utilizando HRCSAAS son peores que los que se obtienen utilizando un ICPOES para S y P. En el caso del Cl ambas técnicas dan resultados similares. El F no se puede determinar mediante ICPOES por lo que HRCSAAS sí sería una alternativa para su determinación.

El Br fue determinado mediante HRCS -GFAAS en el año 2007 usando los espectros moleculares de AlBr a 278,914 nm y CaBr 625,315 nm,<sup>11</sup>. Ambas moléculas resultaron complementarias, ya que la molécula de CaBr presenta interferencias en presencia de iones de Cl, Al, K y Na, que no tienen influencia en AlBr. Sin embargo, la absorbancia de las bandas de la molécula de AlBr está interferidas en presencia de HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> que no influyen en el caso de la molécula de CaBr. El límite de detección para ambas moléculas es de 0,2 mg/L.

El I es un componente esencial para los vertebrados y su abundancia en la corteza terrestre es de sólo un 0,000061%. M. D. Huang y col.<sup>12</sup>(2009) determinaron I en la cámara de grafito empleando absorción molecular. La molécula escogida fue el BaI. El límite de detección del método fue de 0,06 mg/L.

### **2.1.2.3 Generación de vapor empleando HRCSAAS**

Con respecto al uso de este tipo de equipos aplicados a la generación de vapor utilizando celdas de cuarzo, B. Welz y col<sup>1</sup> consideran que es un posible campo a explorar, porque aunque la técnica se considera en general libre de interferencias, se conoce relativamente poco sobre el mecanismo de las interferencias mutuas de los elementos formadores de hidruros. Consideran que HRCSAAS podría resultar útil para elucidar esos mecanismos a través de la identificación de los productos gaseosos que se forman en el atomizador<sup>1</sup>.

Sólo existe en la bibliografía una referencia de una comunicación en el 9<sup>th</sup> Rio Symposium on Atomic Spectrometry de Torres y col.<sup>13</sup> que determinaron mercurio en muestras biológicas usando vapor frío y realizando el atrapado en tubos de grafito recubiertos de Au. El método no presentó interferencias y el límite de detección encontrado fue de 0,02 mg/kg.

### **2.1.3 Generación de vapor empleando como atomizador una celda de cuarzo.**

El Au es el elemento para el que el uso de una celda de cuarzo como atomizador está más extendido. En el año 2001, Xu y col.<sup>14</sup>, determinaron Au en un sistema de inyección en flujo y el límite de detección fue de 24 µg/L para un volumen de muestra de 300 µL. Aplicaron el método a la determinación de Au en digestiones de minerales. S. Xu y R. E. Sturgeon<sup>17</sup> mejoraron el rendimiento de la reacción utilizando tetraetilborato de sodio y con ello consiguieron que el límite de detección de la técnica bajase a 2,8 µg/L para el Au. Posteriormente, N. Ertas y O. Y. Ataman<sup>15</sup> compararon la determinación de Au mediante FI-CVG-AAS con una técnica más sensible para atrapado /in situ/ de los vapores en el tubo de grafito.

Con respecto a la determinación de varios elementos, A. S. Luna y col.<sup>16</sup> generaron especies volátiles de Ag, Au, Cu, Zn, Cd y As transportándolos a la celda de cuarzo caliente y determinándolos mediante AAS. Realizaron una optimización univariante de los factores que afectan a la determinación. Entre los factores optimizados incluyeron la adición de O<sub>2</sub> para mejorar la atomización de las especies volátiles.

El mayor problema del uso de celdas de cuarzo para la atomización fue la dilución de los vapores en el gas portador y el hecho de no se consiguieron temperaturas superiores a 1000 °C. Por ello, T. Maotusek y col.<sup>18,19</sup> propusieron el uso de atomizadores de cuarzo con microllama múltiple (MMQT) y lo utilizaron en la determinación de las especies volátiles. Utilizando un atomizador MMQT y el

surfactante Triton X-100 consiguieron bajar el límite de detección para la Ag hasta 1,4  $\mu\text{g/L}$ . El MMQT (figura 2), permite la entrada controlada de oxígeno/aire dentro del tubo óptico mediante pequeños orificios. Este tipo de celda de cuarzo mejoró la relación señal ruido en la determinación de Ag.

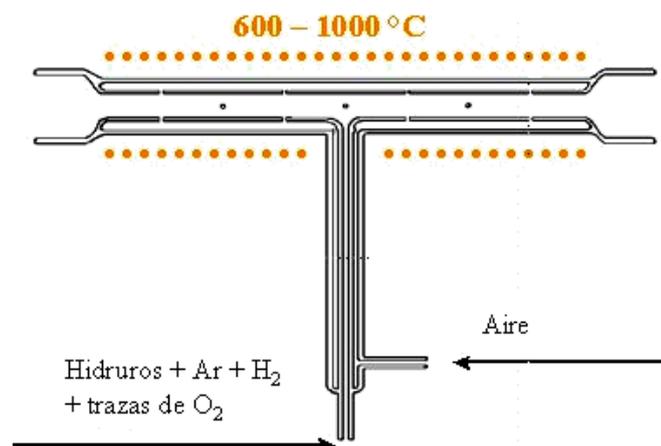


Fig. 2 Diseño de un atomizador MMQT (multiple microflame quartz tube atomizer)<sup>20</sup>

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

##### 3.1.1 Aparatos:

*Espectrómetro de absorción atómica con fuente continua (HR CS AAS).*- Se ha utilizado un espectrómetro de absorción atómica con fuente continua modelo ContrAA® 300 (Analytic Jena, Alemania). Es el primer equipo comercial de estas características con la posibilidad de trabajar en modo llama o modo hidruros usando como atomizador una celda de cuarzo. El equipo cubre el rango espectral completo desde el ultravioleta de vacío hasta el infrarrojo cercano con una única fuente, una lámpara de xénon.

*El sistema de generación de vapor comercial HS60.*- Fue modificado para la determinación de metales nobles y de transición. El equipo incluye una bomba peristáltica de tres canales controlada informáticamente y se le ha acoplado un sistema de generación de hidruros que contiene un separador gas líquido de salida forzada. También se utiliza la bomba peristáltica (Gilson, Villius, Francia). Los flujos fueron seleccionados utilizando las tres velocidades permitidas y tuberías de distintos diámetros. Se escogió la combinación que daba la máxima sensibilidad y un funcionamiento adecuado del separador. El flujo de muestra fue de 5 mL/min y el flujo de reductor fue de 6 mL/min. La bomba peristáltica (Gilson, Villiers-le-Bel, Francia) proporcionó un flujo de desagüe de 12 mL/min. El separador gas-líquido empleado fue un separador hidrostático. Para transferir los vapores desde el separador a la celda de cuarzo se utilizó un tubo de 140 cm de PTFE.

*Micropipetas.*- De volumen variable (Socorex, Lausanne, Suiza) con puntas desechables.

*Material diverso de laboratorio.*- De vidrio o polietileno, para preparar o almacenar disoluciones y muestras.

Los datos obtenidos fueron exportados a una hoja de cálculo de Microsoft® Excel 2000 (Microsoft Iberico SRL, Madrid, España) para su tratamiento. La optimización del método se realizó utilizando el programa Stat Graphics Plus 5.0 (Statistical Graphics Corporation, Maryland, USA).

### 3.1.2 Reactivos

Se utilizaron los mismos reactivos que aparecen en el capítulo 2 (páginas 70 y 71).

### 3.1.3 Procedimiento experimental

#### 3.1.4 Determinación de Ag, Cd, Co, Cu, Ni y Zn mediante HG-HRCSAAS

La generación de vapor se llevó a cabo en un sistema de inyección en flujo mezclando los patrones acidificados con disoluciones de NaBH<sub>4</sub> estabilizadas con un 0,4 % de NaOH. Los reactivos circularon hasta el separador gas-líquido a través de un bucle de reacción de 100 µL para Ag y Co y 250 µL para los otros elementos). Para conseguir el mínimo tiempo de análisis se usaron los tiempos de carga, reacción y limpieza más cortos posible (tabla1). El esquema del sistema de generación de vapor utilizado se muestra en la figura 1.

Tabla 1 Condiciones de operación.

Paso	Bomba 1 (mL/min)	Bomba 2 (mL/min)	Deshecho 1	Tiempo / s	Lectura
Carga	5	6	Muestra	10	
Autocero	0	6	Muestra	10	Lectura
Reacción	5	6	Portador	20	Lectura
Tiempo de labado	0	6	Muestra	35	Lectura

Las especies volátiles fueron transferidas a la celda de cuarzo utilizando un flujo de Ar de 25 L/min.

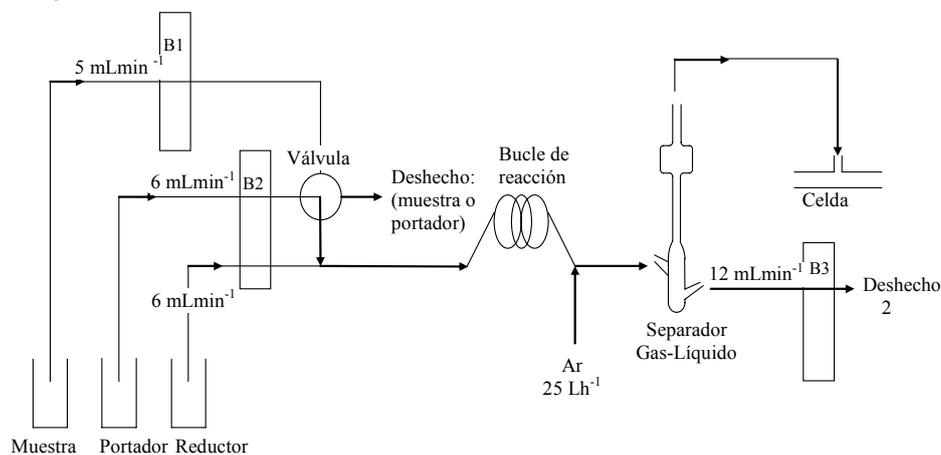


Fig 1: Sistema de generación de vapor

Las medidas son tridimensionales, no sólo se tiene en cuenta la absorbancia y el tiempo sino también un rango de longitudes de onda. Por ello, la magnitud que se mide es el volumen del pico seleccionando un determinado número de píxeles (Peak volumen selected absorbance). El número óptimo de píxeles fue 3 (CP  $\pm 1$ ) para todos los elementos excepto para Co y Ni que fue 5 (cinco píxeles, CP  $\pm 2$ ). El número total de píxeles fue 200. Las líneas más sensibles para cada elemento aparecen en la Tabla 2.

*Tabla 2: Parámetros de medida del HRCSAAS*

$\lambda_{Ag}/nm$	328,0608
$\lambda_{Cd}/nm$	228,8010
$\lambda_{Co}/nm$	240,7254
$\lambda_{Cu}/nm$	324,7540
$\lambda_{Ni}/nm$	232,0030
$\lambda_{Zn}/nm$	213,8556
Corriente/A	13
Rango espectral /pixels	200
Dispersión (nm/pixel)	<0,002 at 200 nm
Píxeles evaluados	3 (5 for Co and Ni)
Modo de corrección de fondo	Con referencia
Corrección espectral	Utilizada para Zn
Ajuste de la corrección de fondo	Dinámico
Píxeles empleados para corrección	90,112
Tiempo de lectura / s	45
Número de espectros	300
Modo de integración	Area

---

## 3.2. RESULTADOS

### 3.2.1 Experimentos iniciales.

Se llevaron a cabo experimentos univariantes similares a los llevados a cabo por E. Peña-Vázquez y col.<sup>23,24</sup> para el trabajo en el ICPOES. Se analizaron disoluciones que contenían 1 mg/L de Ag, Co, Al, Au, Cr, Fe, Ni, Mo, Mn, Sn, Ti, V, Zn o Zr y Co (1 mg/L), dos concentraciones de ácido nítrico (0,25 M y 0,45 M) y dos concentraciones diferentes de 8-hidroxiquinoleína: 38 y 250 mg/L. Sólo las medidas de las disoluciones que contenían 250 mg/L de 8-hidroxiquinoleína produjeron señales significativas de Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Sn y Zn, no se observaron picos para los otros elementos. Las señales para el Au fueron bajas y poco reproducibles, por lo que se optó por eliminarlo. Los vapores de Ag y Co sólo se aprecian cuando se utiliza una concentración de ácido nítrico 0,25 M. Por lo tanto, las concentraciones de ácido y modificador seleccionadas para comenzar la optimización fueron: 250 mg/L de oxina y 0,25 M HNO<sub>3</sub>. El Co se utilizó para mejorar el rendimiento de la reacción porque se sabe que forma boruros inestables y actúa como catalizador para la reacción de hidrogenación, probablemente ayudando a la no descomposición de otros hidruros metálicos como Cd y Zn.<sup>1</sup>

### 3.2.1 Selección de la temperatura de la celda de cuarzo.

La influencia de la temperatura de la celda de cuarzo para atomizar los elementos estudiados se muestra en la figura 1. Para escoger la temperatura adecuada, se utilizaron disoluciones estándar de 1 mg/L de los distintos elementos. En el caso del Cd su concentración fue de 10 µg/L ya que este elemento presenta una mayor sensibilidad. En todos los experimentos se utilizó un bucle de reacción de 250 µL, 250 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y 0,25 M de HNO<sub>3</sub>. La optimización

se llevó a cabo obteniendo el valor de señales corregidas correspondiente para cada temperatura; los valores se muestran normalizados en la figura 2. Los valores de los blancos se encontraron en el intervalo de  $0,000 \pm 0,005$  para Ag, Cu, Co y Ni o entre  $0,00 \pm 0,05$  para Cd y Zn. Las temperaturas óptimas fueron: 900 °C para Cd y Ni, 960 °C para Cu y Co, y 10000 °C para Ag y Zn.

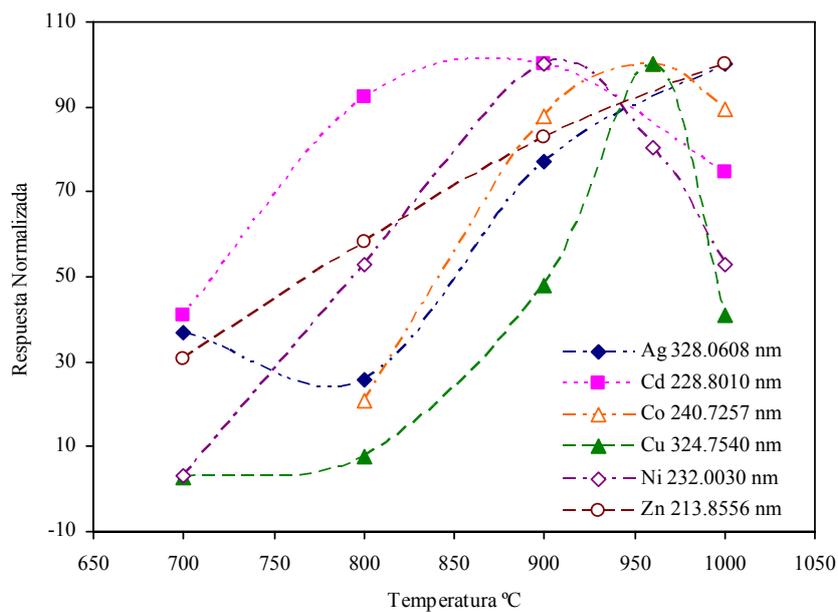


Fig. 3: Optimización de la temperatura de la celda de cuarzo.

### 3.2.3 Selección del bucle de reacción.

El siguiente parámetro que se optimizó fue la longitud del bucle de reacción. Sólo si el bucle es suficientemente corto, resulta posible recubrirlo de forma homogénea con precipitado (que actuará como catalizador en la formación de las especies volátiles), por ello que sólo se compararon bucles de 100 y 250  $\mu\text{L}$ . El experimento se llevó a cabo utilizando 2 mg/L. de Ag, Cu, Co y Ni y 10  $\mu\text{g/L}$  de Cd. Las señales corregidas para los bucles de 100 y 250  $\mu\text{L}$  fueron: 0,211 y 0,106 para Ag (a 1000°C), 22,48 y 27,37 para Cd ( a 900 °C), 0,139 y 0,049 para Co (a 960 °C); 0,0114 y 0,077 para Cu ( a 960 °C), 0,049 y 0,056 para Ni (a 900 °C) y 2,14 y 3,89 para Zn (a 1000 °C). El bucle de mayor volumen dio mejor resultado para todos los elementos excepto para Co y Ag. Los resultados (valores normalizados) del efecto de cada bucle para los distintos elementos se muestran en la figura 4.

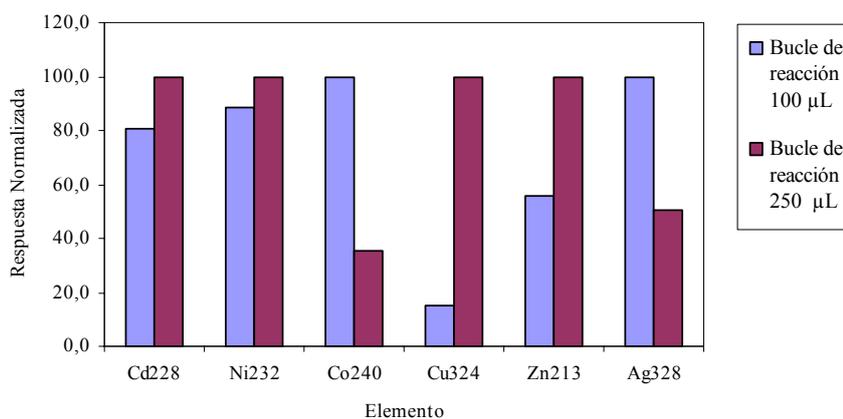


Fig 4: Selección de la longitud del bucle de reacción.

### 3.2.4 Selección de las variables que afectan en la determinación.

Se utilizó un diseño Plackett Burman para escoger los factores estadísticamente significativos que afectan en la generación de las especies volátiles. Este tipo de diseño se denomina diseño de screening (barrido) y permite decidir qué factores presentan una influencia significativa. El diseño tiene 4 grados de libertad. Se introdujeron dos factores dummy para probar la robustez del método. Se utilizaron el bucle de reacción y la temperatura óptima para cada elemento obtenidas anteriormente. Con ello, se pretende obtener la combinación de factores que proporciona mejor señal corregida para cada metal. Los factores estudiados fueron: (A)  $[\text{NaBH}_4]$ , (B)  $[\text{Co}]$ , (C) [8-hydroxiquinoleína]  $\equiv$  [oxina], (D) flujo de Ar, (E) tipo de ácido, (F) [ácido], (G) "factor dummy" 1, (H) "factor dummy" 2. El diseño Plackett Burman utilizado se muestra en las tablas 3 y 4.

*Tabla 3: Diseño Plackett – Burman para: Ag, Cu, Ni, Zn .*

Exp.	$[\text{NaBH}_4]$ (%)	$[\text{Co}]$ (mg/L)	[ Oxina] (mg/L)	Ar (L/h)	Ácido	[Ácido] (M)	G	H
1	1,5	0	250	31	HCl	0,55	-1	1
2	2,25	1	250	31	HCl	0,25	1	-1
3	2,25	0	500	25	HNO <sub>3</sub>	0,25	1	1
4	2,25	1	250	31	HNO <sub>3</sub>	0,25	-1	1
5	1,5	1	500	31	HNO <sub>3</sub>	0,55	1	-1
6	1,5	1	250	25	HNO <sub>3</sub>	0,55	1	1
7	1,5	0	250	25	HNO <sub>3</sub>	0,25	-1	-1
8	2,25	1	500	25	HCl	0,55	-1	1
9	2,25	0	500	31	HNO <sub>3</sub>	0,55	-1	-1
10	1,5	0	500	31	HCl	0,25	1	1
11	2,25	0	250	25	HCl	0,55	1	-1
12	1,5	1	500	25	HCl	0,25	-1	-1

En el caso del Co se incluyó un "factor dummy" extra , el factor F, por lo que el diseño fue distinto (tabla 4).

Tabla 4: Diseño Plackett-Burman para Co .

Exp.	[NaBH <sub>4</sub> ] (%)	[Oxina] (mg/L)	Ar (L/h)	Ácido	[Ácido] (M)	F	G	H
1	1,5	500	31	HNO <sub>3</sub>	0,25	1	1	-1
2	1,5	500	25	HCl	0,25	1	1	1
3	2,25	250	25	HCl	0,55	1	1	-1
4	1,5	250	25	HNO <sub>3</sub>	0,25	1	-1	1
5	1,5	250	25	HCl	0,25	-1	-1	-1
6	2,25	500	25	HNO <sub>3</sub>	0,25	-1	-1	1
7	2,25	250	31	HNO <sub>3</sub>	0,25	1	-1	-1
8	2,25	250	31	HCl	0,55	-1	1	1
9	2,25	500	31	HCl	0,55	1	-1	1
10	1,5	250	31	HNO <sub>3</sub>	0,55	-1	1	1
11	2,25	500	25	HNO <sub>3</sub>	0,55	-1	1	-1
12	1,5	500	31	HCl	0,55	-1	-1	-1

Las señales de los patrones corregidas con el blanco fueron calculadas midiendo por triplicado blancos y patrones que contenían 2 mg/L de Ag, Cu, Ni, Co, 1 mg/L de Zn o 20 µg/L en el caso del Cd. Los valores de señales corregidas obtenidos estuvieron en los rangos siguientes para cada línea: 0,03234 – 2,8869 (Ag 328,0608 nm), 2,5525-98,3385 (Cd 228,8010 nm), 0,0050 – 0,2570 (Cu 324,7254 nm), 0,005-0,2470 (Co 324,7570 nm), 0,0035-0,05921 (Ni 232,0030 nm), 0,1143 – 6,1722 (Zn 213,8556 nm).

Se realizó un estudio de las cartas Pareto para Ag, Cd, Co, Cu, Ni y Zn. En cada carta Pareto se muestra el valor de los efectos estimados en orden decreciente de magnitud. La longitud de cada barra es proporcional al efecto estandarizado que es el efecto estimado dividido por su error estándar. La línea vertical permite decidir que efectos son estadísticamente significativos al nivel de confianza del 95%. Las cartas Pareto se muestran en la figura 5.

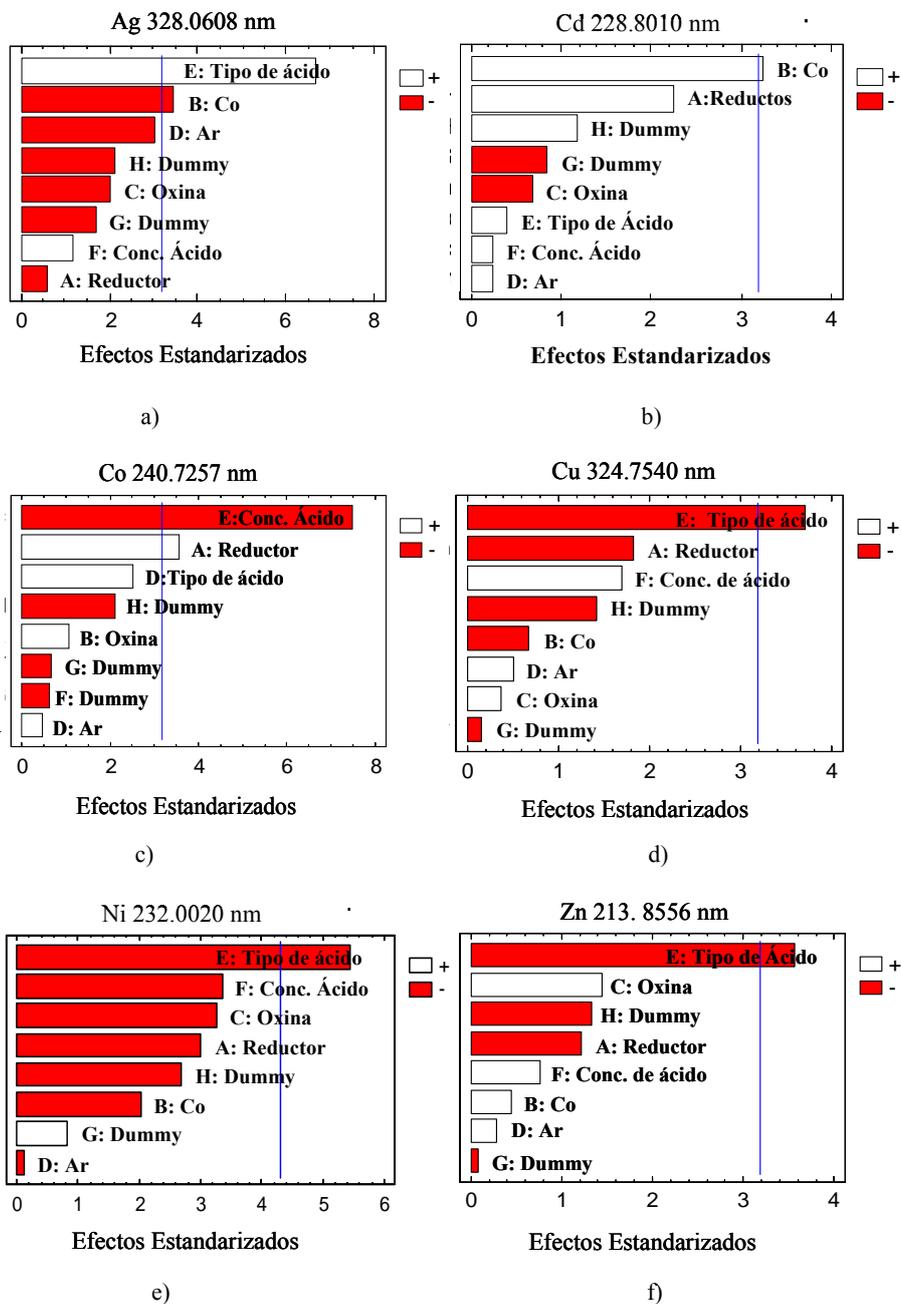


Fig 5: Cartas Pareto para los efectos principales para las líneas: a)Ag 328.0608 nm, b) Cd 228,8010 nm, c) Co 240,7252 nm, d) Cu 324,7540 nm, e) Ni 232,0020 nm y f) Zn 213,8556 nm.

Del estudio de las cartas Pareto se puede concluir que:

- El tipo de ácido fue importante en la determinación de Cu, Ni y Zn. La presencia de ácido nítrico en el medio de reacción mejoró la formación de especies volátiles de Cu, Ni y Zn.

- La presencia de Co es un factor significativo en la determinación de Cd y Ag. La adición de Co al medio de reacción mejoró la sensibilidad en la determinación de Cd y produjo una interferencia negativa en la determinación de plata.

- La concentración de ácido influye en la determinación de Co. Para la determinación de Co es importante utilizar una concentración de ácido baja.

- La concentración de borohidruro es un factor significativo en la determinación de Co. Para la determinación de Co es importante mantener el reductor en su concentración más alta.

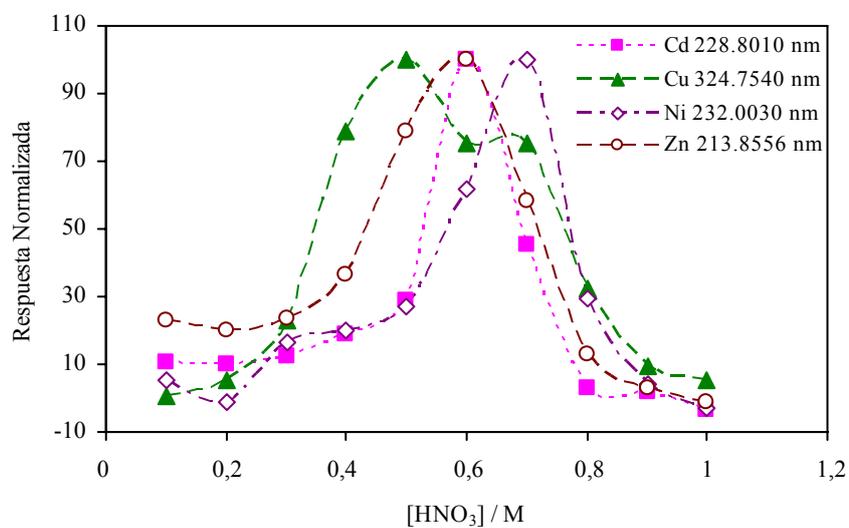
Por lo tanto, se seleccionó el ácido nítrico como medio de reacción para la determinación de Cd, Cu, Ni y Zn. Como la concentración de Co es el factor que más influye en la determinación de Cd y la Ag necesita ácido clorhídrico como medio de reacción, la optimización de Ag y Co se realizó por separado.

### **3.2.5 Optimización de los factores que afectan a la determinación: la concentración de ácido.**

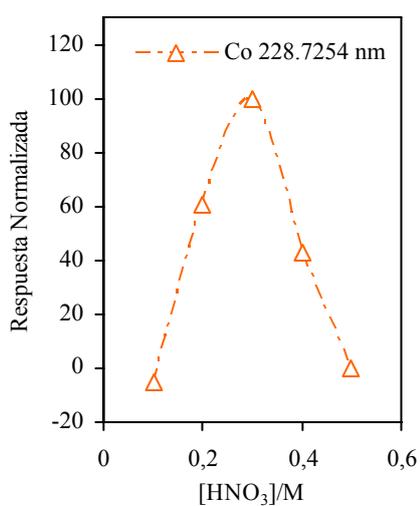
La eficacia de la generación de vapor está determinada por la acidez y el tipo de ácido seleccionado. Por ello, se estudió la concentración de ácido nítrico para la determinación de Cd, Cu, Ni y Zn. Los patrones incluyeron 1 mg/L de Co. El rango estudiado fue de 0,1 a 1 M.

Los resultados de la optimización de la acidez se muestran en la figura 6 e indican que la concentración de ácido nítrico es un factor crítico para la determinación de estos elementos. La concentración óptima de ácido nítrico fue: 0,5 M para Cu, 0,6 M para Cd y Zn y 0,7 M para el Ni. El uso de concentraciones superiores a 0,7 M reduce la eficacia del sistema. Las especies volátiles de Ni, Cd y Zn requieren un estricto control del pH ya que pequeños cambios en torno al óptimo producen que la sensibilidad decrezca de forma considerable. La concentración de compromiso para determinar Ni, Cd y Zn fue 0,6M.

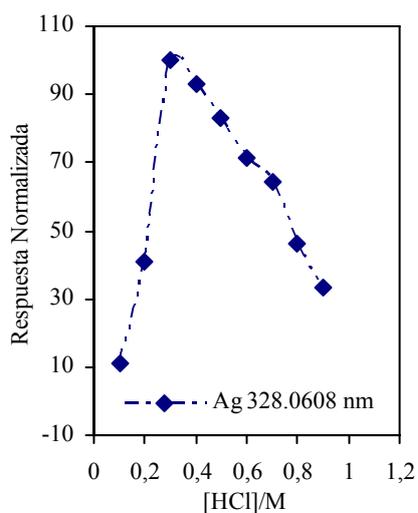
Las condiciones de acidez óptimas para la determinación de Co y Ag, fueron 0,3 M de ácido nítrico y 0,3M de ácido clorhídrico, respectivamente.



a)



b)



c)

Fig. 6: Efecto de la concentración de ácido sobre la señal normalizada de : a) Cd 224,8010 nm, Cu 324,7540 nm, Ni 232,0023nm y Zn 213.8553 nm. b) Co 228,7254 nm y c)Ag 328,0608 nm.

### **3.2.6 Condiciones óptimas**

Los valores óptimos de los factores estudiados para la detección de Cd, Cu, Ni y Zn fueron: [HNO<sub>3</sub>]: 0,6M, [8-hidroxiquinoleína]: 250mg/L, [NaBH<sub>4</sub>]: 1.75%, [Co]: 1 mg/L y un flujo de 25 L/h. El bucle de reacción utilizado fue de 250 µL y la temperatura de la celda de cuarzo fue de 960 °C. En estas condiciones, se observaron cambios en la sensibilidad y un pronunciado efecto memoria. Las señales sólo fueron estables durante 10 o 15 réplicas y después se observa que disminuyen. Para evitarlo se usó un procedimiento de limpieza que consistió en la introducción de flujo de Ar/aire cada 5 medidas.

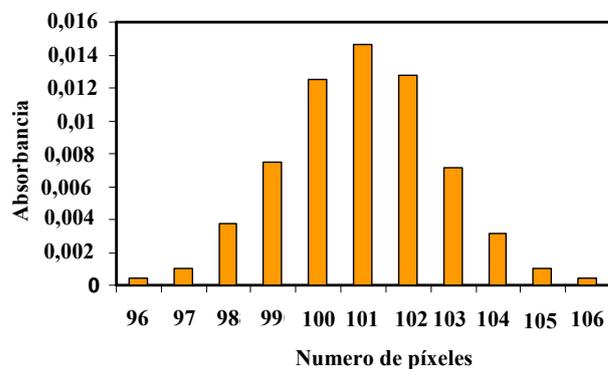
El Co y la Ag fueron optimizados por separado. En el caso del Co las condiciones óptimas fueron: [HNO<sub>3</sub>]: 0,3 M, [8-hidroxiquinoleína]: 250 mg/L, [NaBH<sub>4</sub>]: 2,25%, y un flujo de Ar de 25 L/h; el bucle de reacción empleado fue de 100 µL y la temperatura de atomización fue 960 °C. En el caso de la Ag los valores óptimos de los factores fueron: [HCl]: 0.2 M, [8-hidroxiquinoleína]: 250 mg/L, [NaBH<sub>4</sub>]: 1,75%, un flujo de Ar de 25 L/h. El volumen del bucle de reacción fue de 100 µL y la temperatura utilizada fue de 1000 °C. En este caso no se produjeron cambios en la sensibilidad ni efecto memoria.

### **3.2.7 Características Analíticas**

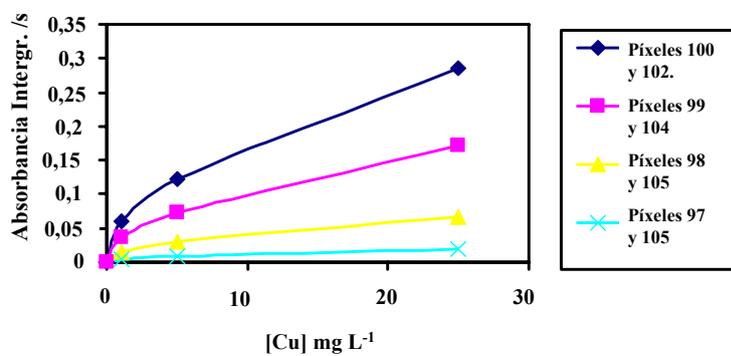
#### **3.2.7.1 Rectas de calibrado.**

La tabla 5 muestra las rectas de calibrado de Ag, Co, Cd, Cu, Ni y Zn. Las concentraciones utilizadas fueron desde 0 a 0,08 mg/L para Cd; entre 0 y 0,75 mg/L para Ag, Cu y Zn; y entre 0 y 2 mg/L para Co y Ni. El símbolo  $A_{\lambda\Sigma}$  representa el volumen de absorbancia seleccionada y es el sumatorio de la absorbancia integrada sobre un determinado número de píxels (entre 3 y 7). Las concentraciones de los metales se expresaron en mg/L

Se intentó utilizar los píxeles laterales para extender el rango lineal en las medidas de Ag y Cu. Por desgracia el método sólo es lineal hasta 1 mg/L. Éste, es el mismo límite en el rango lineal que tiene el método desarrollado para ICPOES que aparece descrito en el capítulo 2 para Au, Cu, Cd, Ni, Zn y Sn. Por ello consideramos que podría deberse a la reacción o al sistema de introducción de muestra. En las figuras 7 y 8 se muestran los perfiles de absorción de las líneas de Cu 324,7540 nm y Ag 328,068 nm y la influencia del uso de píxeles laterales en la sensibilidad y linealidad del método para ambos elementos.

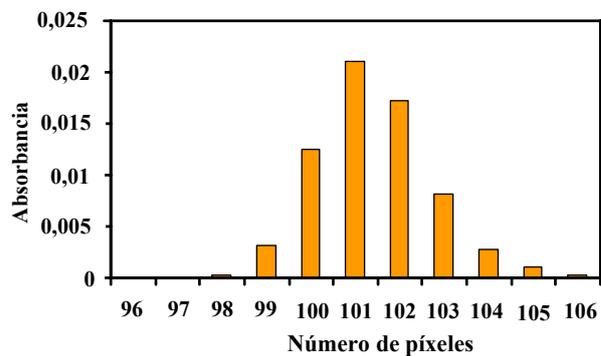


a)

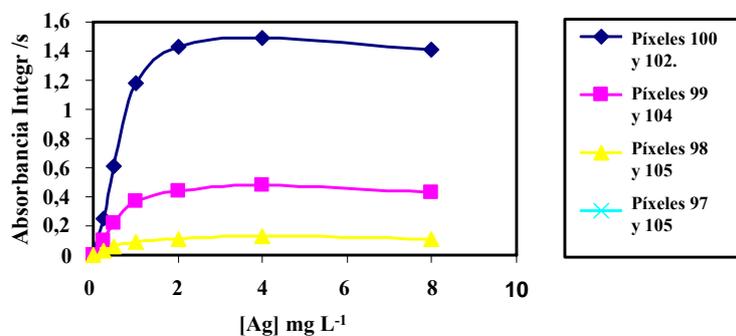


b)

Fig. 7: a) Perfil de absorción de una línea de Cu 324,7540 nm . b ) Influencia del uso de los píxeles laterales en la sensibilidad y la linealidad del cobre a 324,7540 nm.



a)



b)

Fig. 8: a) Perfil de absorción de la línea de Ag 328,068 nm . b) Influencia del uso de los píxeles laterales en la sensibilidad y la linealidad del cobre a 328,068 nm.

### **3.2.7.2 Límites de detección.**

La tabla 5 muestra los límites de detección y de cuantificación para las líneas de absorción seleccionadas.

Los límites de detección fueron inferiores a 20 µg/L para Ag, Cu, Cd and Zn. Para Co (169,4 µg/L) y Ni (585,8 µg/L) fueron peores que para el resto de los elementos.

### **3.2.7.3 Precisión.**

La precisión fue calculada realizando 11 réplicas correspondientes a las siguientes concentraciones de metales: 0,030 mg/L de Cd; 0,25 mg/L de Ag, Cu y Zn; 1 mg/L de Co y 1,5 mg/L de Ni. Se calcularon la media y la desviación estándar de las medidas, y con estos parámetros se calculó el CV

Los valores fueron aceptables, siendo los CV (%) menores del 10% excepto para Ni. Los datos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5 Características analíticas en función del número de píxeles: Rectas de calibrado, límites de detección y coeficientes de variación (%) \*

	$A_{\lambda\Sigma 1} = 0,4854[\text{Ag}] - 0,003$	$r = 0,999$	$\text{LOD} = 34,8 \mu\text{g L}^{-1}$	3,0 % (CP)
Ag328.0608	$A_{\lambda\Sigma 2} = 1,1918[\text{Ag}] - 0,0001$	$r = 0,999$	$\text{LOD} = 14,4 \mu\text{g L}^{-1}$	2,8 % (CP ± 1)
nm	$A_{\lambda\Sigma 3} = 1,4718[\text{Ag}] - 0,0071$	$r = 0,999$	$\text{LOD} = 16,7 \mu\text{g L}^{-1}$	3,0 % (CP ± 2)
	$A_{\lambda\Sigma 4} = 1,5528[\text{Ag}] - 0,0073$	$r = 0,999$	$\text{LOD} = 17,8 \mu\text{g L}^{-1}$	4,1 % (CP ± 3)
	$A_{\lambda\Sigma 1} = 10,782[\text{Cd}] - 0,0049$	$r = 0,999$	$\text{LOD} = 1,5 \mu\text{g L}^{-1}$	6,9 % (CP)
Cd 228.8010	$A_{\lambda\Sigma 2} = 26,513[\text{Cd}] - 0,0189$	$r = 0,999$	$\text{LOD} = 1,6 \mu\text{g L}^{-1}$	6,7 % (CP ± 1)
nm	$A_{\lambda\Sigma 3} = 32,187[\text{Cd}] - 0,0217$	$r = 0,999$	$\text{LOD} = 2,2 \mu\text{g L}^{-1}$	5,2 % (CP ± 2)
	$A_{\lambda\Sigma 4} = 33,502[\text{Cd}] - 0,0211$	$r = 0,999$	$\text{LOD} = 2,8 \mu\text{g L}^{-1}$	6,0 % (CP ± 3)
	$A_{\lambda\Sigma 1} = 0,7182 [\text{Cu}] - 0,0128$	$r = 0,996$	$\text{LOD} = 12,3 \mu\text{g L}^{-1}$	8,5 % (CP)
Cu 324.7540	$A_{\lambda\Sigma 2} = 1,8798 [\text{Cu}] - 0,0338$	$r = 0,996$	$\text{LOD} = 7,5 \mu\text{g L}^{-1}$	8,1 % (CP ± 1)
nm	$A_{\lambda\Sigma 3} = 2,5397 [\text{Cu}] - 0,0455$	$r = 0,997$	$\text{LOD} = 7,9 \mu\text{g L}^{-1}$	8,5 % (CP ± 2)
	$A_{\lambda\Sigma 4} = 2,8968 [\text{Cu}] - 0,0534$	$r = 0,997$	$\text{LOD} = 11,5 \mu\text{g L}^{-1}$	8,7 % (CP ± 3)
	$A_{\lambda\Sigma 1} = 0,0701 [\text{Co}] - 0,0086$	$r = 0,997$	$\text{LOD} = 409,5 \mu\text{g L}^{-1}$	5,5 % (CP)
Co 240.7254	$A_{\lambda\Sigma 2} = 0,1582 [\text{Co}] - 0,0075$	$r = 0,997$	$\text{LOD} = 197,7 \mu\text{g L}^{-1}$	4,6 % (CP ± 1)
nm	$A_{\lambda\Sigma 3} = 0,1959 [\text{Co}] - 0,0102$	$r = 0,996$	$\text{LOD} = 174,8 \mu\text{g L}^{-1}$	4,8 % (CP ± 2)
	$A_{\lambda\Sigma 4} = 0,2093 [\text{Co}] - 0,0155$	$r = 0,995$	$\text{LOD} = 169,4 \mu\text{g L}^{-1}$	4,6 % (CP ± 3)
	$A_{\lambda\Sigma 1} = 0,0195 [\text{Ni}] - 0,0001$	$r = 0,994$	$\text{LOD} = 905,6 \mu\text{g L}^{-1}$	21,5 % (CP)
Ni 232.0030	$A_{\lambda\Sigma 2} = 0,0517 [\text{Ni}] - 0,0026$	$r = 0,994$	$\text{LOD} = 631,6 \mu\text{g L}^{-1}$	18,6% (CP ± 1)
nm	$A_{\lambda\Sigma 3} = 0,0764 [\text{Ni}] - 0,0003$	$r = 0,994$	$\text{LOD} = 585,8 \mu\text{g L}^{-1}$	20,8%(CP ± 2)
	$A_{\lambda\Sigma 4} = 0,0854 [\text{Ni}] - 0,0015$	$r = 0,994$	$\text{LOD} = 914,9 \mu\text{g L}^{-1}$	25,5%(CP ± 3)
	$A_{\lambda\Sigma 1} = 2,1101 [\text{Zn}] - 0,0634$	$r = 0,996$	$\text{LOD} = 17,9 \mu\text{g L}^{-1}$	7,6 % (CP)
Zn 213.8556	$A_{\lambda\Sigma 2} = 5,2096 [\text{Zn}] - 0,1551$	$r = 0,997$	$\text{LOD} = 17,7 \mu\text{g L}^{-1}$	7,0 % (CP ± 1)
nm	$A_{\lambda\Sigma 2} = 5,1194 [\text{Zn}] - 0,0467$	$r = 0,997$	$\text{LOD} = 13,0 \mu\text{g L}^{-1}$	7,9%(CP±1)**
	$A_{\lambda\Sigma 3} = 6,3543 [\text{Zn}] - 0,2375$	$r = 0,996$	$\text{LOD} = 25,7 \mu\text{g L}^{-1}$	7,4 % (CP ± 2)
	$A_{\lambda\Sigma 4} = 6,804 [\text{Zn}] - 0,2804$	$r = 0,998$	$\text{LOD} = 35,6 \mu\text{g L}^{-1}$	10,0%(CP ± 3)

\*CV(%): 0,03 mg/L para Cd, 1,5 mg/L para Co y Ni y 0,25 mg/L para los otros elementos.  
 \*\*Corrección espectral

### **3.2.8 Corrección de fondo.**

El espectro del Zn presenta un fondo estructurado que podría deberse a la presencia de radicales NO. De hecho, existe una banda de NO a 214 nm que se puede observar en medidas de llama<sup>1</sup>. Su efecto no se aprecia utilizando concentraciones de ácido nítrico inferiores a 0,5 M. Cuando se utiliza una acidez de entre 0,5 y 0,6 M de ácido nítrico se observan las bandas de NO tanto en los blancos como en los patrones de concentración más baja (0,25 mg/L Zn). Este efecto se observó claramente en los blancos y los patrones cuando se utilizaba una concentración de ácido nítrico de 1 M. Para poder observar el incremento de las bandas de NO cuando la concentración de ácido nítrico aumenta es necesario quitar la corrección de fondo que resta la línea de base de las medidas. Debe tenerse en cuenta realizando medidas de esta manera que el ruido instrumental debido a la lámpara o al detector tampoco se corrige. En las figuras 6, 7 y 8 se muestran espectros de blancos y disoluciones de 1 mg/L de Zn preparados en concentraciones de HNO<sub>3</sub> de 0,1, 0,5, 0,9 M.

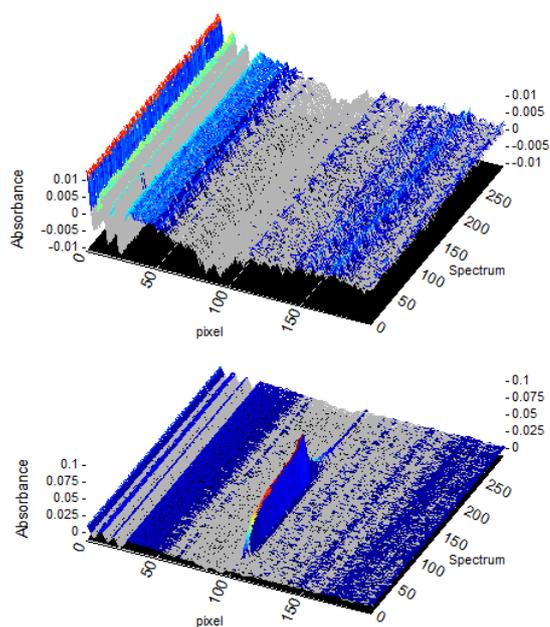


Fig. 9: Espectro de un blanco y un patrón de 1 mg/L de Zn preparados en 0,1 M  $\text{HNO}_3$

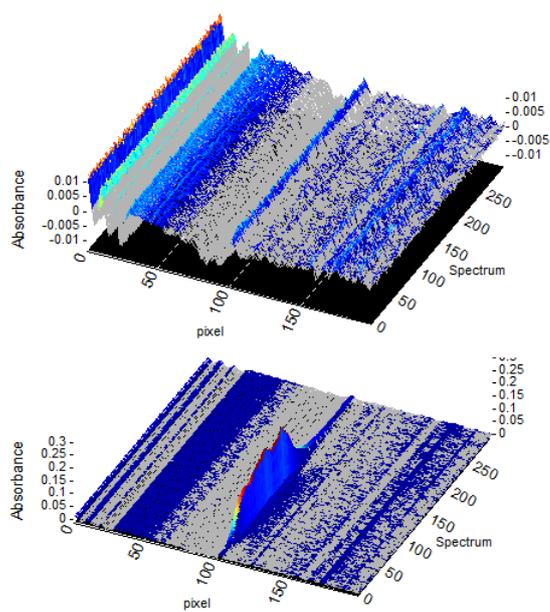


Fig. 10: Espectro de un blanco y un patrón de 1 mg/L de Zn preparados en 0,5 M  $\text{HNO}_3$

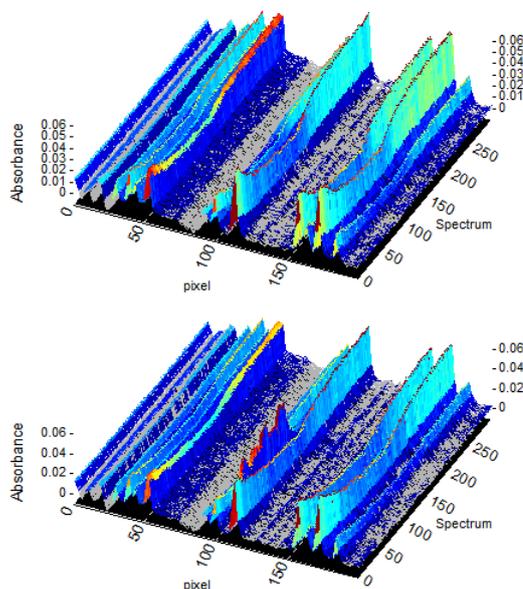


Fig. 11: Espectro de un blanco y un patrón de 1 mg/L de Zn preparados en 0,9 M  $\text{HNO}_3$

El sistema de generación de vapor HS60 realiza las medidas en tres etapas. La primera etapa es la etapa de carga, en ella se llenan los tubos de portador, muestra y reductor. Tanto el portador como el reductor circulan a través del sistema durante la etapa de carga. La velocidad de las bombas peristálticas en esta primera etapa es superior a la utilizada para las medidas. En la segunda etapa las bombas se paran y se realiza la medida de la línea de base. En una última etapa las bombas peristálticas vuelven a funcionar y se realiza la medida. Como la velocidad de llenado de los tubos y la velocidad empleada para las medidas es diferente, la matriz no se iguala en las dos medidas y por ello aparece una estructura negativa en el espectro.

Los espectros de absorción antes y después de realizar la corrección espectral usando un espectro de referencia se muestran en la figura 12.

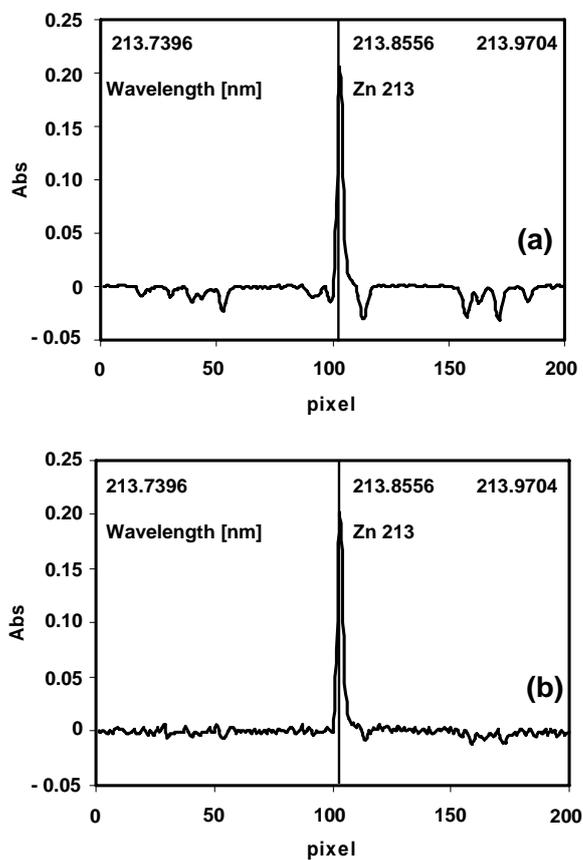


Fig 12: Corrección espectral para Zn (a) Espectro de Zn sin corrección espectral y (b) Espectro de Zn al que se le realizó corrección espectral.

Cuando se utiliza corrección espectral restando el espectro de un blanco, se observa como el límite de detección para el Zn mejora ligeramente (de 17 a 13  $\mu\text{g/L}$ ), la linealidad no varía ( $r = 0,997$ ) y la pendiente fue 5,1 con un CV del 7,9% (Tabla 5).

## **4. DISCUSIÓN**

En este capítulo se aplicó la generación de vapor a la determinación de Ag, Cd, Co, Cu, Ni y Zn utilizando HRCSAAS. No existen artículos previos en los que se acopla la generación de vapor a este tipo de equipos.

Primero se optimizó la temperatura de la celda de cuarzo. En esta tesis se observó que a menor punto de ebullición de cada elemento se obtuvieron mayores señales, es decir una mayor sensibilidad.

El siguiente parámetro que se optimizó fue la longitud del bucle de reacción. Es el bucle de reacción el que determina el tiempo de mezcla de los reactivos. Si es demasiado largo podría incrementar el riesgo de interferencias en fase líquida, pero si es demasiado corto, la reacción de generación de vapor podría no ser completa. P. Smichowski y col <sup>25</sup> estudiaron el efecto del uso de bucles de reacción de entre 100  $\mu\text{L}$  y 900  $\mu\text{L}$  para la determinación de Zn. En nuestro sistema, todas las piezas de PTFE desde el bucle de reacción hasta el separador gas-líquido se encuentran recubiertas por un precipitado oscuro. Consideramos que ese precipitado tiene un efecto catalítico en el proceso de generación de vapor ya que no se obtienen señales para Ag, Cu, Co y Ni en ausencia del mismo<sup>23</sup>. Sólo si el bucle es corto resulta posible recubrirlo de forma homogénea con precipitado, por ello que sólo se compararon bucles pequeños: de 100 y 250  $\mu\text{L}$ . Resultó ser un parámetro clave para algunos elementos en especial para el Cu.

Posteriormente, se optimizaron las concentraciones de oxina, Co,  $\text{NaBH}_4$ , la acidez se eligió el tipo de ácido; se utilizó para ello un diseño Plackett Burman, para seleccionar las variables que tienen una influencia significativa en la determinación. De ello se deduce que el tipo de ácido es un parámetro significativo en la determinación de Ag, Cu, Ni y Zn. Para todos los elementos estudiados la respuesta se incrementa hasta un máximo y después decrece. La existencia de una acidez óptima es considerado por Y. Feng y col <sup>26</sup> como una evidencia de la

generación de especies volátiles. Por otro lado, las señales disminuyen cuando se incrementa la concentración de ácido, eso podría explicarse mediante cambios en el mecanismo de reacción del  $\text{BH}_4^-$  y la formación de diferentes especies de boro intermedias con su reactividad<sup>27</sup>. P. Smitchowski y col.<sup>25</sup> atribuyen este efecto a la dilución de las especies volátiles en la fase gas debida a una mayor formación de  $\text{H}_2$ .

Una vez finalizada la optimización se observó que se producía efecto memoria y variaciones en la sensibilidad. Para evitar las variaciones de sensibilidad T. Matousek y col.<sup>28</sup> recubrían el sistema empleando al menos cinco ciclos blanco-estándar para acondicionarlo. En esta tesis fue necesario introducir un flujo de Ar/aire cada 5 réplicas para mantener la sensibilidad. Esto se podría deber a la presencia de especies volátiles que no han sido atomizadas. La presencia de dichas especies disminuye la sensibilidad porque el equipo mide en ciclos de blanco-patrón-blanco. Si quedan especies por atomizar el siguiente blanco que mide no es exactamente un blanco y eso hace que la sensibilidad disminuya. Es posible que el motivo por el que la introducción de Ar/Aire mejora la atomización sea que el hidrógeno procedente del reductor y probablemente el oxígeno reaccione para formar radicales H que terminarían de atomizar las especies restantes. El mecanismo de los radicales de hidrógeno es el que se produce cuando se realiza la atomización de los analitos formadores de hidruros como es el caso del arsénico, el antimonio, el bismuto. En el caso de las especies volátiles de los metales nobles y de transición A. S. Luna y col.<sup>16</sup> (2000) consideran que la adición de aire incrementa las señales de Ag, Au, Cd, Cu y Zn, en especial la del Au, cuando es añadido al gas portador. Para ellos, esto podría suponer que las especies formadas son moleculares y que el hecho de la adición de aire mejore la atomización. Sin embargo, S. Musil y col.<sup>19</sup> (2009) introdujeron una corriente de  $\text{O}_2$  de entre 0 y 30 mL/min, se encontraron con que la señal decrece cuando el oxígeno se halla en una relación estequiométrica con el hidrógeno. Por ese motivo consideran que el

mecanismo de descomposición de las especies de plata generadas es térmico. De todos modos usaron flujos de O<sub>2</sub> de entre 0 y 5 mL/min disminuyendo la relación señal-ruido.

Una de las características especiales de este tipo de equipos es que el software permite guardar espectros de referencia y restarlos del espectro de la muestra utilizando un algoritmo de mínimos cuadrados. En la generación de vapor esto es lo que permite visualizar e identificar especies que podrían interferir en la atomización de los analitos o causar interferencias espectrales. Este es el caso de la molécula de NO. Para la identificación de la interferencia de la molécula de NO en la línea de Zn 213,8556 nm fue necesario tener en cuenta el sistema utilizado para la generación de los vapores. Para observar las bandas correspondientes al NO cuando la concentración de ácido nítrico se incrementaba fue necesario dejar de utilizar la corrección de fondo continuo (restando la línea de base). Una vez identificada la especie interferente se usó la corrección de fondo a posteriori mediante mínimos cuadrados y se observó como el límite de detección para el Zn mejoró ligeramente (de 17 a 13 µg/L), la linealidad no varía ( $r = 0,997$ ) y la pendiente fue 5,1 con un CV del 7,9%.

## 5. CONCLUSIONES

Se estudiaron las condiciones para la determinación secuencial de Ag, Cd, Co, Cu, Ni y Zn HRCSAAS en presencia de concentraciones adecuadas de 8-hidroxiquinoleína .

✓ Se optimizaron las condiciones de la determinación: primero, se optimizaron la temperatura y escogió el bucle de reacción más (100 o 250  $\mu\text{L}$ ). Después se realizó un diseño Plackett-Burman para seleccionar los factores más significativos en la determinación. El tipo de ácido y su concentración resultaron ser los factores más importantes, por lo que se realizó la optimización de la acidez.

✓ Los valores óptimos de los factores estudiados para la detección de Cd, Cu, Ni y Zn fueron:  $[\text{HNO}_3]$ : 0,6M, [8-hidroxiquinoleína]: 250 mg/L,  $[\text{NaBH}_4]$ : 1,75% (m/v),  $[\text{Co}]$ : 1mg/L y un flujo de 25 L/h. El bucle de reacción utilizado fue de 250  $\mu\text{L}$  y la temperatura de la celda de cuarzo fue 960 °C.

✓ El Co y la Ag fueron optimizados por separado. En el caso del Co  $[\text{HNO}_3]$ : 0,3 M, [8-hidroxiquinoleína]: 250 mg/L,  $[\text{NaBH}_4]$ : 2.25%, y un flujo de Ar de 25 L/h; el bucle de reacción utilizado fue de 100  $\mu\text{L}$  y la temperatura de atomización seleccionada fue 960 °C. En el caso del Co los factores óptimos fueron:  $[\text{HCl}]$ : 0.2 M, [8-hidroxiquinoleína]: 250 mg/L,  $[\text{NaBH}_4]$ : 1,75%, un flujo de Ar de 25 L/h. El volumen del bucle de reacción fue de 100  $\mu\text{L}$  y la temperatura empleada fue de 1000 °C.

✓ Se estudió la sensibilidad del método y se obtuvieron valores de límite de detección inferiores a 20 µg/L para todos los metales excepto para Co y Ni .

✓ Se estudió la precisión del método y se obtuvieron valores de CV menores del 10% para todos los elementos excepto para el Ni cuyo coeficiente de variación fue de un 20,8 %; por ello se puede concluir que el método es preciso.

✓ Para evitar el efecto memoria en la detección secuencial de Cd, Cu, Ni y Zn, se introdujo una mezcla de Ar/aire cada cinco réplicas.

✓ La interferencia de las bandas de NO sobre la línea principal del Zn fueron corregidas con éxito utilizando un espectro de referencia.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. Welz B. High-resolution continuum source AAS: the better way to do atomic absorption spectrometry: Wiley-VCH; Darmstadt; 2005.
2. Welz B, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U, Vale MGR. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry: what can we expect? *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2003;14:220-229.
3. Araujo RGO, Welz B, Vignola F, Becker-Ross H. Correction of structured molecular background by means of high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry—Determination of antimony in sediment reference materials using direct solid sampling. *Talanta* 2009.
4. Welz B, Borges DLG, Lepri FG, Vale MGR, Heitmann U. High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry—An analytical and diagnostic tool for trace analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2007;62(9):873-883.
5. Vale M, Oleszczuk N, Dos Santos W. Current Status of Direct Solid Sampling for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry A Critical Review of the Development between 1995 and 2005. *Applied Spectroscopy Reviews* 2006;41(4):377-400.
6. Welz B, Vale MGR, Borges DLG, Heitmann U. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007;389(7):2085-2095.
7. Welz B, Lepri FG, Araujo RGO, Ferreira SLC, Huang MD, Okrus M, Becker-Ross H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces—A review. *Analytica Chimica Acta* 2009;647(2):137-148.

8. Huang MD, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U, Okruss M. Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry: Part I. Fluorine. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2006;61(5):572-578.
9. Huang MD, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U, Okruss M. Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2006;61(2):181-188.
10. Heitmann U, Becker-Ross H, Florek S, Huang MD, Okruss M. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2006;21(11):1314-1320.
11. Huang MD, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U, Okruss M. High-resolution continuum source electrothermal absorption spectrometry of AlBr and CaBr for the determination of bromine. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2008;63(5):566-570.
12. Huang MD, Becker-Ross H, Florek S, Okruss M, Welz B, Morés S. Determination of iodine via the spectrum of barium mono-iodide using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2009;64(7):697-701.
13. Torres DP, Borges DLG, Vieira MA, Curtius AJ, Welz B, Heitmann U. Determination of mercury in biological samples treated with tetramethylammonium hydroxide by cold vapor high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry with trapping in a gold-treated

- graphite tube. 9<sup>th</sup> Rio Symposium on Atomic Spectrometry. 2006. p 190–191.
14. Du X, Xu S. Flow-injection chemical vapor-generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry. *Fresenius'Journal of Analytical Chemistry* 2001;370(8):1065-1070.
  15. Erta G, Ataman OY. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of gold by vapor formation and in situ trapping in graphite tubes. *Applied Spectroscopy* 2004;58(10):1243-1250.
  16. Luna AS, Sturgeon RE, de Campos RC. Chemical vapor generation: atomic absorption by Ag, Au, Cu, and Zn following reduction of aquo ions with sodium tetrahydroborate (III). *Analytical Chemistry* 2000;72(15):3523-3531.
  17. Xu S, Sturgeon RE. Flow injection chemical vapor generation of Au using a mixed reductant. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2005;60(1):101-107.
  18. Matoušek T, Dina J, Vobecký M. Continuous flow chemical vapour generation of silver for atomic absorption spectrometry using tetrahydroborate (iii) reduction—system performance and assessment of the efficiency using instrumental neutron activation analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;17(1):52-56.
  19. Musil S, Kratzer J, Vobecký M, Hovorka J, Benada O, Matoušek T. Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2009.
  20. Matoušek T, Dina J, Selecká A. Multiple microflame quartz tube atomizer—further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2002;57(3):451-462.

21. Dedina J. Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: on the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2007;62(9):846-872.
22. Ataman OY. Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2008;63(8):825-834.
23. Peña-Vázquez E, Villanueva-Alonso J, Bermejo-Barrera P. Optimization of a vapour generation method for metal determination using ICP-OES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2007;22(6):642-649.
24. Peña-Vázquez E, Villanueva-Alonso J, Bermejo-Barrera P. Vapor Generation for Metal Determination in Steels Using ICP-OES. *Atomic Spectroscopy* 2008; 29 (5):180-185
25. Smichowski P, Farías S, Arisnabarreta SP. Chemical vapour generation of transition metal volatile species for analytical purposes: Determination of Zn by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *The Analyst* 2003;128(6):779-785.
26. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW. Chemical vapor generation characteristics of transition and noble metals reacting with tetrahydroborate (III). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(12):1435-1442.
27. D'Ulivo A, Onor M, Pitzalis E. Role of hydroboron intermediates in the mechanism of chemical vapor generation in strongly acidic media. *Analytical Chemistry* 2004;76(21):6342-6352.
28. Matoušek T, Sturgeon RE. Surfactant assisted chemical vapour generation of silver for AAS and ICP-OES: a mechanistic study. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(5):487-494.



## **CAPÍTULO 5**

### **Sistemas de introducción de muestra.**



## ÍNDICE

1.OBJETIVO.....	235
2. INTRODUCCIÓN.....	236
2.1 Antecedentes.....	236
2.2 Sistemas de generación no acoplados directamente al detector.....	237
2.3 Sistemas de generación de vapor acoplados directamente al detector.....	238
2.4 Sistemas de introducción dual de muestra.....	239
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	246
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	246
3.1.1 Aparatos.....	246
3.1.2 Material.....	246
3.1.3 Reactivos.....	247
3.1.4 Procedimiento experimental.....	247
3.2 RESULTADOS.....	253
3.2.1 Estudio de los sistemas de introducción de muestra. Optimización de los factores que afectan a la generación de las especies volátiles.....	253
3.2.2 Características analíticas.....	266
3.3 DISCUSIÓN.....	269
4. CONCLUSIONES.....	274
5. BIBLIOGRAFÍA.....	277



## **1. OBJETIVO**

El objetivo de este trabajo es mejorar los límites de detección de las técnicas de Generación de Vapor acopladas al Plasma de Acoplamiento Inductivo - Espectroscopía de Emisión Óptica (VG-ICP-OES) en el análisis de ciertos metales nobles y de transición (Ag, Au, Cu, Zn, Cd y Ni). El Sn también se incluyó en el estudio, debido a que forma hidruros volátiles con gran facilidad, y no provoca interferencias en el método.

La etapa de transporte de los analitos hasta el detector es crítica del análisis, puesto que pueden producirse pérdidas (debido a la inestabilidad de las especies volátiles generadas) o adsorciones no deseadas sobre las superficies de los materiales que estén en contacto con las especies volátiles.

Por esta razón, diferentes sistemas de introducción de muestra han sido empleados a lo largo de esta tesis, y las condiciones de trabajo han sido optimizadas.

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1 Antecedentes

La generación de vapores metálicos se lleva a cabo utilizando los mismos sistemas de operación a los que se ha recurrido anteriormente para generar hidruros. El modo más extendido es el que opera en “*flujo continuo*”, y su uso se remonta al año 1973. Éste consiste en bombear la muestra acidificada y el reductor hasta un tubo en forma de Y o de T, en donde se juntan, y acto seguido, se introduce esta mezcla en un separador gas-líquido en donde se liberan las especies metálicas volátiles y el hidrógeno procedentes del medio de reacción. Una corriente de gas portador entra en el separador y conduce a estos gases directamente hacia la fuente de excitación, a través de un tubo de transferencia. La mezcla líquida que permanece en el separador, es desechada utilizando otra bomba peristáltica<sup>3</sup>. Como aparece recogido en el capítulo 1 también existen dispositivos de “*inyección en flujo*” y “*discontinuos en modo baño (batch)*”, aunque no fueron utilizados para evaluar los distintos sistemas.

En los últimos años, los sistemas de flujo continuo para generación de hidruros han evolucionado mucho. El primer paso fue el desarrollo de sistemas que permitieron realizar la reacción de generación de vapor en el propio separador gas-líquido. El progreso en la introducción y transporte de los hidruros al detector no se limitó al desarrollo de separadores más eficaces, fue un paso más allá, hasta permitir la determinación conjunta con elementos no formadores de hidruros sin la necesidad de cambiar de sistema de introducción de muestra. Hay que tener en cuenta que si el separador gas líquido y el sistema empleado para introducir la muestra mediante nebulización son iguales esto no sólo simplifica el trabajo sino que además supone una ventaja desde el punto de vista económico<sup>2</sup>.

Los sistemas de introducción de muestra en la generación de vapor de metales nobles y de transición se desarrollan de forma paralela a los sistemas de sistemas de introducción de muestras en la generación de hidruros convencional. Se busca la introducción lo más directa posible para evitar así la deposición de los analitos. En ese sentido, la introducción de los analitos directamente al detector, ya sea mediante la eliminación de cámara de spray entre el separador y el detector<sup>4-10</sup> o mediante el uso de la propia cámara de spray como separador<sup>11-19</sup> también supone una ventaja.

Basándose en esa tendencia P. Pohl y R. E. Sturgeon<sup>2</sup> dividen los sistemas de generación de vapor en: *sistemas de generación no acoplados al detector*, *sistemas de generación de vapor acoplados directamente al detector* y *sistemas de generación de vapor de tipo dual*.

## **2.2 Sistemas de generación no acoplados directamente al detector.**

Existen varios autores que utilizaron sistemas de generación de vapor de flujo continuo convencionales. Este es el caso de T Matousek y col.<sup>10,20-23</sup> que utilizaron un separador hidrostático y determinaron Ag mediante ICP-OES, GF-AAS y QTAAS utilizando un sistema de flujo continuo.

Otro tipo de separador gas líquido empleado tan sólo para la determinación de elementos formadores de hidruros fue el separador gas líquido en forma de U que fue utilizado por P. Smichowski y col.<sup>4-6</sup> Determinaron Ni y Zn mediante VG-ICP-OES. Utilizaron perlas de vidrio en la parte inferior del separador para eliminar grandes cambios de nivel en el líquido del mismo y para poder así conectar el separador gas-líquido directamente a la antorcha quitando la cámara de spray. Eliminar la cámara de spray entre el separador gas líquido y el atomizador es una

forma más directa de introducir los analitos y también fue adoptada por S. Musil y col.<sup>10</sup>.

### 2.3 Sistemas de generación de vapor acoplados directamente al detector.

Este tipo de sistemas permiten la introducción de las muestras mediante nebulización o mediante generación de vapor en el mismo dispositivo, pero no permiten la introducción simultánea de los analitos mediante generación de vapor y mediante nebulización. Consisten en un nebulizador unido a una cámara de spray. (figura 1). La reacción de generación de hidruros se produce fuera de la cámara de spray en piezas T o uniones Y. La mezcla es introducida en la cámara de spray utilizando diferentes tipos de nebulizadores: concéntrico, de flujo cruzado...

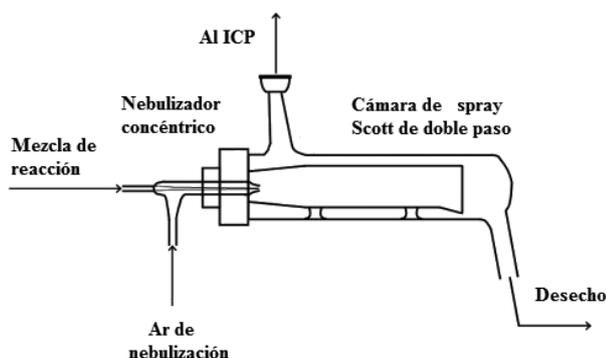


Fig. 1: Cámara de spray de doble paso como separador gas-líquido que permite introducir los productos volátiles directamente en el plasma<sup>2</sup>.

Feng y col.<sup>16,17,19,24</sup> utilizaron una pieza en forma de T para generar los vapores que circulan a través de un tubo de teflón hasta un *nebulizador Burgener* de camino paralelo modificado unido a una cámara de spray de Scott acoplada a la antorcha del plasma. El nebulizador posee dos conductos por los que introduce Ar. La cámara de spray también ha sido modificada mediante la adición de tres entradas de gas para conseguir un transporte más eficaz de las especies volátiles.

C. Moor y col.<sup>25</sup> emplearon otro sistema que consistió en un nebulizador de flujo cruzado modificado. En este estudio determinaron diversos metales mediante HG-ICPMS. Para conseguir una zona de mezcla bien definida para la reacción insertan un tubo de teflón en el extremo del nebulizador a través del tubo de introducción de muestra formando así canales concéntricos para la introducción de muestra y de reductor. Igual que Feng y col.<sup>16,17,19,24</sup> añadieron una segunda entrada de gas para poder optimizar el gas del nebulizador de forma independiente del gas total que entra en el plasma. Controlaron el flujo de Ar en el nebulizador mediante un dispositivo externo.

Matusiewicz y col.<sup>26</sup> determinaron Ag, Au, Pt, Pd y Rh mediante MIP OES (plasma inducido mediante microondas). Para ello utilizaron un nebulizador ultrasónico modificado. Insertaron en el nebulizador tres vías: una para introducir las muestras, otra para introducir el reductor y otra para introducir el ácido. El nebulizador ultrasónico estuvo acoplado a una cámara ciclónica. Los límites de detección para Ag, Au, Pt, Pd y Rh fueron 1,2; 1,5; 1,1; 2,9 y 1,8  $\mu\text{g/L}$  respectivamente. El uso de un nebulizador ultrasónico para la introducción de los reactivos podría ayudar a dispersar las especies formadas si se tratase de partículas y mejorar la introducción de las muestras: este podría ser el motivo por el que los resultados obtenidos por Matusiewicz y col.<sup>26</sup> para Pt, Pd y Rh son muy superiores a los obtenidos P. Pohl y col.<sup>13,15</sup>

#### **2.4 Sistemas de introducción dual de muestra.**

Uno de los problemas de la generación de hidruros es el uso de dispositivos diferentes para los elementos que generan hidruros y para los que se introducen mediante nebulización. En los últimos años se han desarrollado varios sistemas que permiten introducir las muestras mediante nebulización y generación de

hidruros. En este tipo de sistemas la generación de hidruros se suele llevar a cabo en la cámara de spray. Esto hace que el tiempo de reacción sea corto y la separación de los analitos gaseosos de la fase líquida rápida. Existen tres tipos de sistemas de introducción de muestra duales:

- a. Sistemas en los que se utilizan dos nebulizadores convencionales para realizar la generación de hidruros y producir el aerosol (*nebulización en tándem*).
- b. Sistemas basados en un nebulizador modificado unido a una cámara de spray de doble paso o ciclónica.
- c. Sistemas que tienen un nebulizador convencional en los que la reacción de generación de hidruros tiene lugar en una cámara ciclónica modificada<sup>2</sup>.

a. La *nebulización en tándem* fue la técnica empleada para desarrollar el primer sistema de introducción de muestra dual en el año 1981<sup>27</sup>. Un ejemplo de nebulización en tandem es el desarrollado por Benzo Z. y col.<sup>28</sup>. Estos autores acoplaron dos nebulizadores concéntricos comerciales a una cámara ciclónica modificada (de pyrex), para la determinación de 17 metales mediante ICP-OES. Utilizaron dos bombas peristálticas: una para impulsar la muestra acidificada y el reductor hasta los nebulizadores, y la otra para eliminar el líquido de desecho. La figura 2 muestra un esquema de la cámara ciclónica.

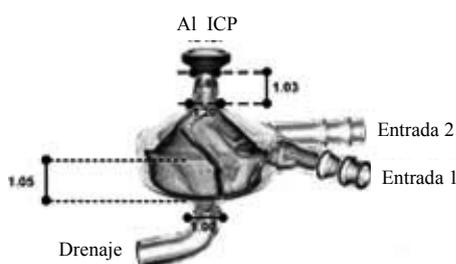


Fig. 2: Cámara ciclónica modificada con dos nebulizadores.

b. Los *sistemas con nebulizadores modificados* son idénticos a los que se presentaron en el apartado anterior, sólo que deben permitir introducir las muestras mediante nebulización y generación de vapor de manera simultánea.

c. Otro tipo de sistemas de generación de vapor dual son los que consisten en *una cámara de spray modificada y un nebulizador concéntrico*. Dos de ellos han sido patentados y comercializados: el *"Multimode Sample Introduction System"* (MISIS, Marathon Scientific) y el *Concomitant Metal Analyzer* (CMA, Jovin Yvon).

En el CMA (figura 3) las disoluciones acidificadas de la muestra y la disolución de reductor fueron introducidas en tres tubos separados hasta la parte inferior de la cámara de spray donde se produce la reacción. Las especies volátiles y el exceso de hidrógeno generado fueron arrastradas y transportados directamente a la antorcha del plasma mediante un flujo de Ar portador introducido por la entrada de Ar del nebulizador (el conducto de entrada de muestra al nebulizador fue bloqueado o no dependiendo de si el nebulizador se utilizó sólo para introducir Ar en la cámara ciclónica o también la muestra). La representación esquemática de este tipo de separador aparece recogida en la figura 3.

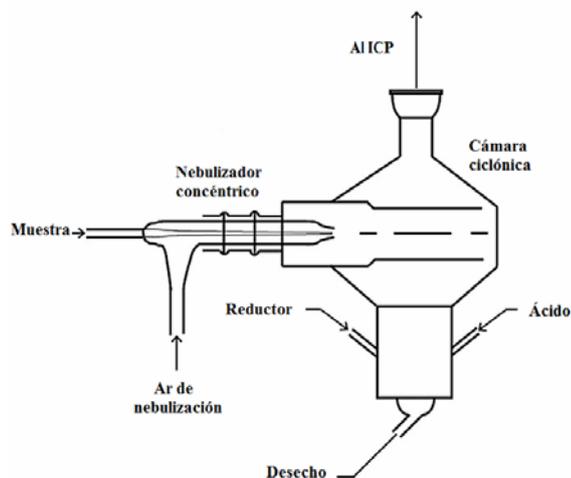


Fig. 3: Cámara ciclónica Jobin Yvon con tres entradas y un nebulizador concéntrico.<sup>2</sup>

R. L. McLaughlin y I. D. Brindle.<sup>29</sup> patentaron en 2005 un sistema denominado MSIS (*Multimode Sample Introduction System*) que combina la nebulización convencional con la generación de vapores, y permite la determinación de analitos (tanto los que forman especies volátiles como los que no) minimizando las pérdidas durante la etapa de transporte. Este dispositivo consiste en una cámara ciclónica que contiene dos tubos cónicos situados en posición vertical desde sus extremos superior e inferior. Los dos tubos atraviesan la cámara ciclónica. Los extremos de los tubos se encuentran enfrentados a una distancia de unos pocos milímetros y están situados a un tercio de la parte superior de la cámara ciclónica. Por ellos se introducen la muestra y el reductor. Este separador es capaz de operar en tres modos (figuras 4, 5 y 6) distintos:

-Modo nebulización: la muestra llega al nebulizador desde donde es arrastrada (en forma de spray) por una corriente de Ar hasta el detector. Las otras entradas permanecen bloqueadas.

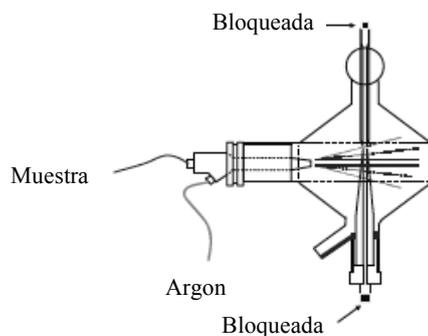


Fig 4: MSIS en modo nebulización<sup>1</sup>

- Modo generación de vapor: la muestra acidificada y el reductor son bombeados hasta el interior de la cámara a través de los tubos cónicos. La entrada de muestra al nebulizador se mantiene bloqueada, y solamente la corriente de Ar entra a la cámara para transportar a las especies volátiles generadas hasta el sistema de detección.

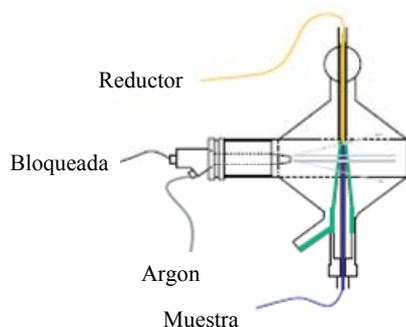


Fig. 5: MSIS en modo generación de vapor (GV)<sup>1</sup>

- Modo dual: funcionan los dos modos al mismo tiempo.

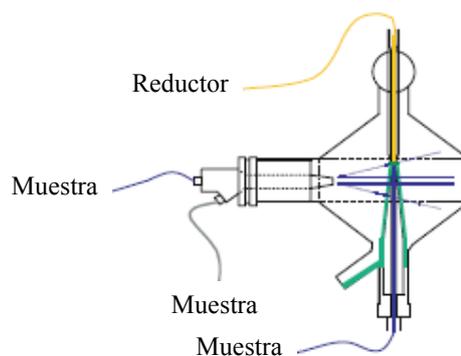
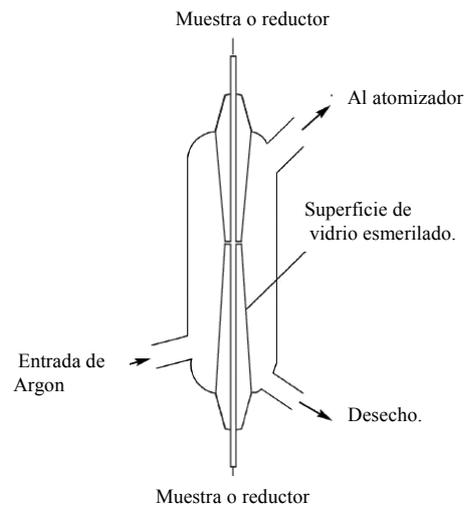


Fig. 6: MSIS modo dual<sup>1</sup>

E. T. Ritschdorff y col.<sup>29</sup> determinaron cadmio mediante VG-AAS con una *versión modificada* (ver figura 7) *del MSIS* (Marathon Scientific, Niagara Falls, Ontario, Canada) que medía aproximadamente 6 centímetros de alto y tenía un 1 cm de diámetro. La muestra acidificada y el reductor son bombeados para entrar al separador por lados opuestos. La mezcla de los dos reactivos tiene lugar en la interfase de los dos conos de vidrio, situada a un tercio de la parte superior del separador. De esta manera, se incrementa la superficie de reacción y se permite que el hidrógeno se genere fácilmente sin formación de burbujas. Este sistema se utilizó en modo “inyección en flujo”, posibilitando el uso de concentraciones mayores de cadmio en bajos volúmenes de muestra, sin llevar asociada la formación de burbujas y la consecuente limitación en el transporte de las especies volátiles generadas.



*Fig.7: MSIS modificado*

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 MATERIALES Y MÉTODOS**

##### **3.1.1 Aparatos**

Se encuentran recogidos en la página 66 del capítulo 2.

##### **3.1.2 Material**

*Sistemas de generación de vapores:* a lo largo de este capítulo se han utilizado 5 sistemas de generación de vapores diferentes, elaborados en la Unidad de Soplado de Vidrio y Cuarzo de la USC: un separador de salida forzada, un separador hidrostático en forma de U, un sistema de introducción de muestra multimodal modificado (Multimode Sample Introduction System) MSIS modificado, un sistema de introducción de muestra multimodal MSIS y una cámara ciclónica modificada CMA (Concomitant Metal Analyzer)

Las especies volátiles generadas se transportaron hasta la base de la antorcha del plasma a través de un tubo de PTFE de 60 cm de longitud y diámetro interno 0,5 mm cuando se utilizaron los separadores: de salida forzada, hidrostático en forma de U y MSIS modificado. Los separadores MSIS y CMA se acoplaron directamente al ICP.

Los flujos de los reactivos se controlaron variando el diámetro interno de los tubos de Tygon® emp en las bombas peristálticas. En este trabajo se emplearon los siguientes tubos: color negro-negro (diámetro interno 0,76 mm), color rojo-rojo (diámetro interno 1,14 mm), color azul-amarillo (diámetro interno 1,52 mm), color violeta-violeta (diámetro interno 2,16 mm), color negro-blanco (diámetro interno 3,18 mm). Todas las conexiones y bucles de reacción (en caso de ser necesarios) fueron hechas con PTFE de 0,5mm de diámetro interno.

También se utilizó una cámara de spray ciclónica con un nebulizador convencional Gem Cone (Perkin Elmer, Norwalk, USA).

### **3.1.3 Reactivos**

Aparecen recogidos en la página 68 capítulo 2.

### **3.1.4 Procedimiento experimental**

#### **3.1.4.1 Preparación de las disoluciones patrón de los metales usados para la generación de vapores**

En todos los experimentos realizados, la preparación de los blancos y patrones utilizados se lleva a cabo de la siguiente manera:

Se llena el matraz con agua milliQ hasta un volumen aproximadamente igual a  $\frac{1}{4}$  del matraz utilizado. A continuación se añade el volumen correspondiente en cada caso de la disolución de patrón concentrado de 8-HQ y el volumen correspondiente del patrón de cobalto (1000 mg/L). Se acidifica la disolución con el volumen de HNO<sub>3</sub> correspondiente. Se introduce el volumen correspondiente de los patrones de 1000mg/L de: Ag, Cd, Cu, Ni, Sn, Zn, Au; se añade agua milliQ y se enrasa el matraz.

### 3.1.4.2 Condiciones de medida en ICP-OES

En cuanto a las condiciones de trabajo del ICP-OES, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de medida en el ICP-OES

$\lambda_{Ag}(nm)$	Ag 328,068
$\lambda_{Au}(nm)$	Au 242,795
$\lambda_{Cd}(nm)$	Cd 214,440
$\lambda_{Cu}(nm)$	Cu 324,752
$\lambda_{Ni}(nm)$	Ni 231,604
$\lambda_{Sn}(nm)$	Sn 189,927
$\lambda_{Zn}(nm)$	Zn 213,857
Potencia de RF del ICP (W)	1300
Flujo de Argon del Plasma (L/min)	15
Flujo de Argon de arrastre (L/min)	Específico para cada separador G-L
Flujo auxiliar de Argon (L/min)	0,5
Altura de la antorcha (mm)	15
Modo de medida	Axial
Flujo de gas de purga	Normal
Tamaño de rendija	Normal
Retraso en la lectura (s)	40
Réplicas	5
Tiempo de integración (s)	Auto

### 3.1.4.3 Nebulización convencional

Para analizar los patrones mediante nebulización convencional, se utilizó una cámara ciclónica con un *nebulizador Gem Cone (Perkin Elmer, Norwalk, USA)* como sistema de introducción de muestra al ICP. El flujo de muestra utilizado fue 1,5 mL/min y el flujo de Ar de arrastre 0,8 L/min.

#### 3.1.4.4 Sistema de generación de vapor de salida forzada

Se realizaron medidas utilizando un separador de salida forzada (figura 8). Como reductor se empleó una disolución de borohidruro sódico 2,24 % (m/v) estabilizada con NaOH 0,4 % (m/v). La muestra y el reductor circulan con un flujo de 1,5 mL/min impulsados mediante una bomba peristáltica (Óptima, Perkin Elmer) hasta un bucle de reacción (100 $\mu$ L) en donde se mezclan, generando así especies metálicas volátiles. La mezcla pasa a un separador gas-líquido y una corriente de Ar de 0,74 L/min arrastra las especies volátiles hasta el plasma. La fracción final que permanece en el separador es desechada, con un flujo de 7,7 mL/min.

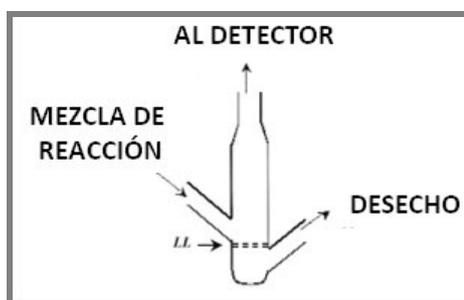


Fig. 8: Separador gas-líquido de salida forzada

### 3.1.4.5 Sistema de generación de vapor en forma de U

En el caso del separador en U (figura 9) se introdujo la mezcla de reacción través de una de las entradas superiores. La reacción se había producido previamente en un loop de 100  $\mu\text{L}$ . Una corriente de Ar arrastra las especies volátiles generadas al ICP. El flujo de muestra y de reductor se varió hasta 8,5 mL/min y el de Ar entre 0,2 y 1 L/min.

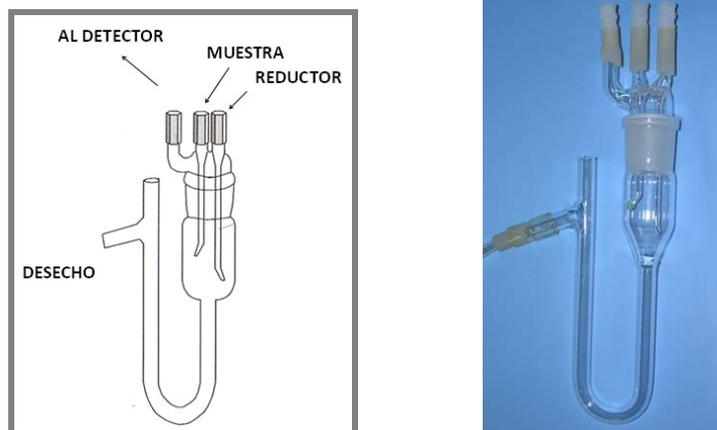


Fig. 9: Separador gas-líquido hidrostático en forma de U.

### 3.1.4.6 Sistema de generación de vapor MSIS modificado

Este separador (figura 10), fue situado fuera del compartimento del ICP.

Las medidas se llevan a cabo bombeando los patrones por la parte inferior del separador, y el reductor (la concentración óptima de borohidruro sódico fue 1,75 % (m/v) en NaOH 0,4 % (m/v)) por la parte superior, ambos con un flujo de 2,3 mL/min. La reacción se produce en el interior del separador, y una corriente de Ar de 1,3 L/min transporta a las especies volátiles al plasma a través del tubo de transferencia (de 60 cm de longitud).

Las condiciones óptimas de generación de vapor obtenidas a partir de las disoluciones patrón fueron: concentración de 8-hidroxiquinoleína de 40 mg/L y de ácido nítrico de 0,35 M.

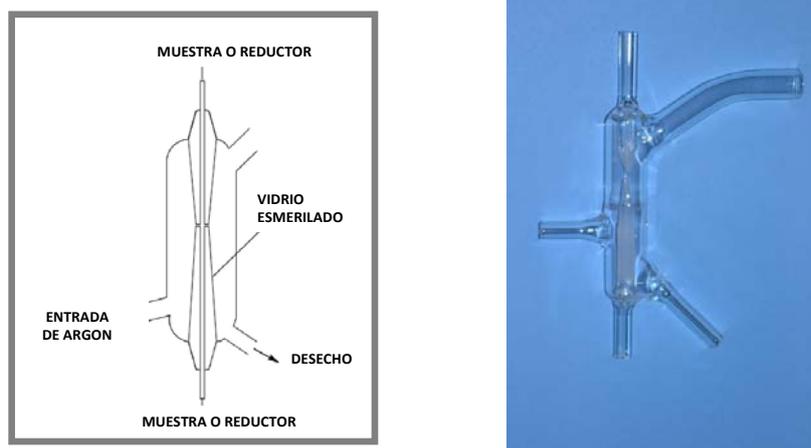


Fig. 10 : Sistema de generación de vapor MISIS modificado

#### 3.1.4.7 Sistema de generación de vapor MSIS

Este separador (figura 11) puede acoplarse directamente a la antorcha dentro del ICP. En vez de un *nebulizador Burgener*, se empleó el *Gem Cone (Perkin Elmer, Norwalk, USA)*.

Existen tres modos de operación diferentes: Modo nebulización, modo generación de vapor y modo dual (los dos modos a la vez). Se seleccionó el modo dual como modo de trabajo. Los patrones se prepararon empleando concentraciones  $\text{HNO}_3$  0,35M y 8-hidroxiquinoleína 225 mg/L. La concentración óptima de reductor fue 1,75 % (m/v).

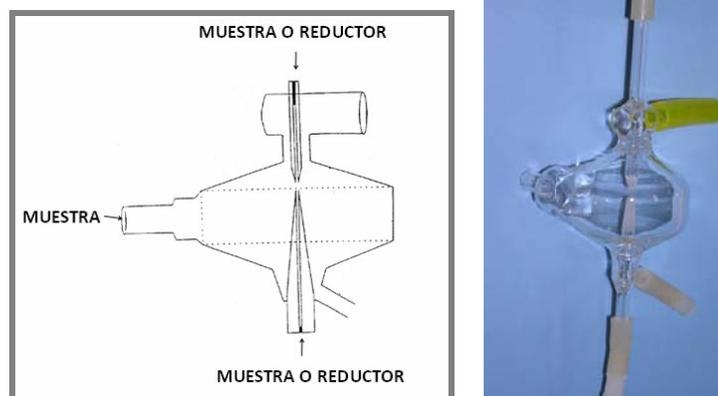


Fig. 11. : Sistema de generación de vapor MSIS

### 3.1.4.8 Sistema de generación de vapor CMA (Concomitant metal analyzer)

Este separador (figura 12) puede acoplarse directamente a la antorcha dentro del ICP. Para introducir el flujo de Ar se empleó el *nebulizador el Gem Cone* (Perkin Elmer, Norwalk, USA) en vez de un *nebulizador concéntrico*.

La muestra y el reductor se introdujeron por dos entradas que se encuentran en la parte inferior de la cámara ciclónica modificada. Las condiciones óptimas de trabajo fueron: flujos de muestra y reductor de 1,5 mL/min, un flujo de Ar de 0,6 L/min, una concentración de HNO<sub>3</sub> 0,4 M, 450 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y el reductor se utilizó con una concentración de 2,25 % (m/v).

Fue necesario introducir HCl 2M cada tres medidas como sistema de limpieza para evitar que se produjese efecto memoria y alterase los resultados.

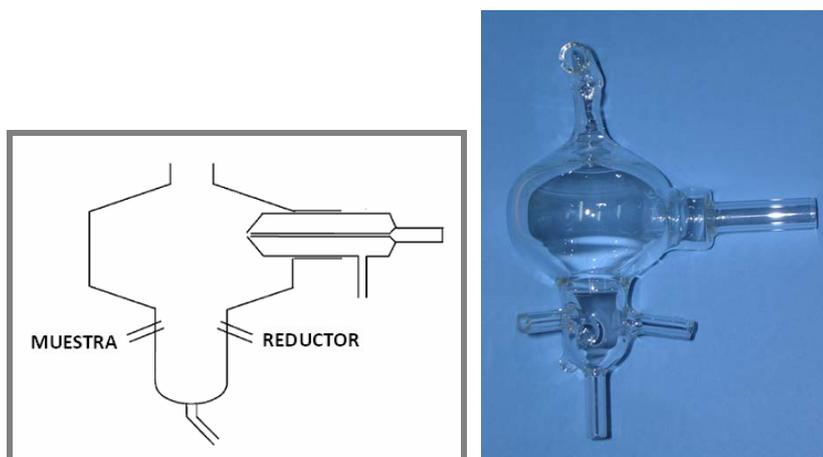


Fig. 12: Sistema de generación de vapor CMA

## 3.2 RESULTADOS

### 3.2.1 Estudio de los sistemas de introducción de muestra. Optimización de los factores que afectan a la generación de las especies volátiles.

#### 3.2.1.1 Sistema de generación de vapor en forma de U

Como experimentos preliminares se intentó: 1) encontrar el rango en el que se encuentra la concentración de reductor, 2) las condiciones físicas de medida y 3) el flujo de Ar de arrastre.

1) Para determinar el rango más adecuado en torno al que se encuentra la concentración de reductor se prepararon dos disoluciones de reductor: una con borohidruro sódico 2,24 % (m/v) en NaOH 0,4 % (m/v) y la otra con borohidruro sódico 0,7 % (m/v) en NaOH 0,4 % (m/v). También se preparó un patrón de 0,6 mg/L de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn, y un patrón 0,2 mg/L de Sn y As (los dos patrones contenían 38,63 mg/L de 8-HQ, 1 mg/L de cobalto y 0,43 M de HNO<sub>3</sub>).

Se observó que la intensidad corregida para los distintos metales fue mayor cuando se utilizó el reductor más concentrado (con el menos concentrado no se observaron señales de los metales en estudio; solamente del arsénico). El problema es que se provoca una gran inestabilidad en el sistema, puesto que se libera gran cantidad de hidrógeno que hace que descienda de forma brusca el volumen de mezcla de reacción que se encuentra en la U.

2) La disposición de flujos más eficaz, se obtiene cuando la muestra y el reductor son bombeados, desde el bucle de reacción, por la entrada central del separador, y la corriente de Ar entra por la entrada del extremo.

Además, se introdujeron perlas de vidrio en el interior de la U que aportaron una cierta estabilidad al sistema, pero todavía siguió presentando un comportamiento irregular.

3) También se varió el flujo de Ar de arrastre al plasma entre 0,25 y 1 L/min.

Sin embargo, resultó imposible mantener estable el nivel de mezcla líquida en la U. Esto provocó irregularidad en las medidas. Por lo tanto se decidió continuar trabajando con el siguiente sistema de generación de vapor.

### **3.2.1.2 Sistema de generación de vapor MSIS modificado**

Se optó por el uso de este separador situándolo fuera del ICP en vez de en su interior para evitar que el ICP se vuelva demasiado inestable. Se realizaron pruebas con dos tubos de transferencia de diferente longitud, pero no se observó ninguna mejora al utilizar el más corto (de 10 cm). Por el contrario, lo que se provocó con este tubo fue una gran inestabilidad en el plasma.

**Optimización del flujo de Ar:** Primero se estudió la influencia del flujo de Ar en la intensidad de las señales. Se utilizó una disolución patrón de 1 mg/L de los metales preparada empleando 225 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y una concentración de HNO<sub>3</sub> de 0,45M. La concentración de reductor utilizada fue de 2,24 % (m/v). A continuación se presentan los resultados obtenidos (figura 13).

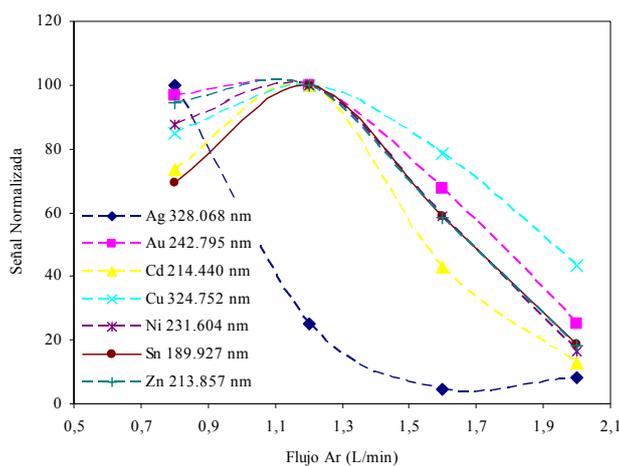


Fig 13: Optimización del flujo de Ar .

Como flujo de Ar se escogió 1,3 L/min (las máximas intensidades corregidas de los metales coinciden cuando se utiliza ese flujo de Ar salvo en el caso de la Ag).

**Optimización de la concentración de 8-hidroxiquinoleína.** Se prepararon patrones con 1 mg/L de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn, y 0,25 mg/L de Sn, 1 mg/L de Co y 0,43 M de HNO<sub>3</sub> añadiendo distintas concentraciones de 8-hidroxiquinoleína: 25, 40, 75, 150, 225 y 300 mg/L. Además, se prepararon los blancos correspondientes a cada concentración de 8-hidroxiquinoleína. Las medidas se llevaron a cabo bombeando los patrones por la parte inferior del separador y el reductor (borohidruro sódico 2,24 % (m/v) en NaOH 0,4 % (m/v)) por la parte

superior, ambos con un flujo de 2,3 mL/min. La reacción de generación de vapores metálicos ocurre en el interior del separador. Los metales se quedan depositados sobre los dos tubos cónicos oscureciéndolos. Las intensidades relativas de las señales de los distintos elementos al modificar la concentración de 8-hidroxiquinoleína se encuentran recogidas en la figura 14.

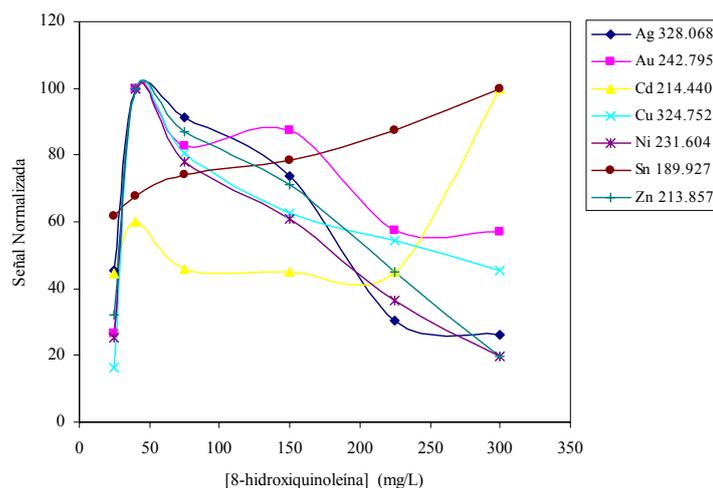


Fig. 14: Optimización de la concentración de 8-hidroxiquinoleína

Como concentración óptima de 8-hidroxiquinoleína se escogió 40 mg/L.

**Optimización de ácido de las concentraciones de ácido nítrico y de borohidruro sódico.** Posteriormente, se optimizaron las concentraciones de ácido nítrico y de borohidruro sódico (se mantuvo como concentración de compromiso de la 8-hidroxiquinoleína 40 mg/L). Las concentraciones de ácido utilizadas fueron 0,25, 0,35, 0,45, 0,55 M. Las intensidades relativas de las señales de los distintos elementos al modificar las concentraciones de ácido y de reductor se muestran en la figura 15 y 16.

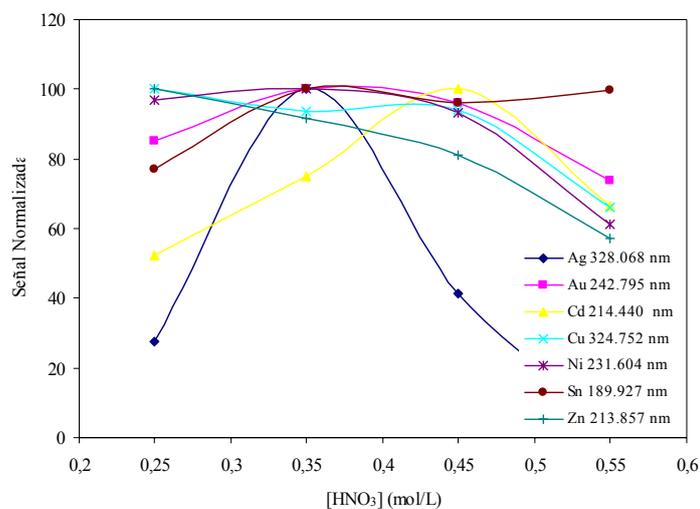


Fig. 15: Optimización de la concentración de ácido nítrico.

Se escogió como concentración óptima de ácido nítrico 0,35 mol/L.

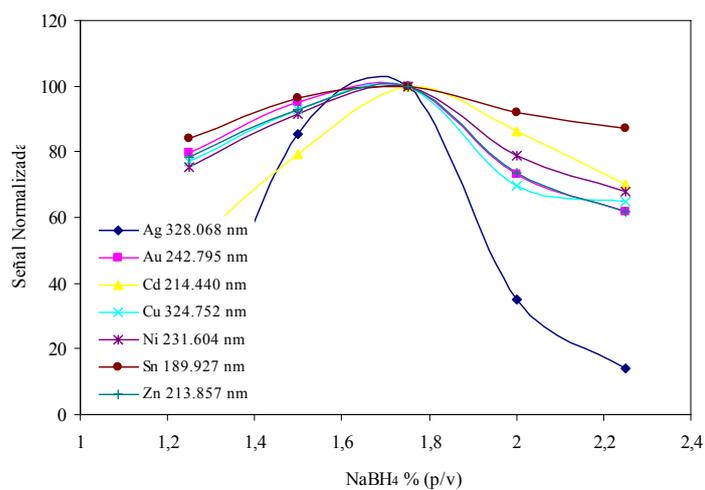


Fig. 16: Optimización de la concentración de reductor.

En cuanto al reductor, para todos los metales, excepto el Sn (2 % (m/v)), se obtuvieron las señales más intensas a una concentración 1,75 % (m/v).

### 3.2.1.3 Sistema de generación de vapor MSIS

Se llevaron a cabo experimentos en los tres modos diferentes de operación (nebulización, generación de vapor, dual) en los que puede trabajar este separador.

Para ello, se preparó una disolución patrón de 1 mg/L de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn, y 0,25 mg/L de Sn con 38,63 mg/L de 8-HQ, 1 mg/L de cobalto y 0,43 M de HNO<sub>3</sub>.

#### **Optimización conjunta del flujo de Ar y los flujos de muestra nebulizada y muestra y reductor :**

Se realizaron experimentos para conocer las condiciones más adecuadas de trabajo. Se midieron blancos y patrones variando los flujos de muestra y reductor, el flujo de muestra nebulizada y el flujo de Ar:

- a. En el modo de generación de vapor se empleó un flujo de muestra y reductor de 2,3 mL/min y dos flujos de Ar: 0,75 y 1 L/min.
- b. En el modo dual utilizando unos flujos de muestra y reductor de 2,3 mL/min, un flujo de muestra nebulizada de 0,76 mL/min; en estas condiciones se probaron dos flujos de Ar: 0,75 y 1 L/min.
- c. En modo dual usando unos flujos de muestra y de reductor de 2,3 mL/min y un flujo de muestra nebulizada de 1,3 mL/min; en estas condiciones se probaron dos flujos de Ar: 0,75 y 1 L/min.

Todos los metales presentaron señales más intensas en modo dual, con un flujo de muestra nebulizada de 1,3 mL/min y un flujo de muestra y reductor de 2,3 mL/min y una corriente de Ar de 0,75 L/min. Por ese motivo, estas serán las condiciones de trabajo que se utilicen para el resto de los experimentos.

Además, se estudió la influencia que tiene el aumento de flujo de reductor en la intensidad de las señales, y también ocurre una mejora, pero el plasma se vuelve inestable, por lo que se decide continuar con el mismo flujo de reductor (2,3 mL/min).

Posteriormente, se llevó a cabo la optimización de las concentraciones de 8-hidroxiquinoleína, ácido nítrico y reductor funcionando en modo dual.

**Optimización de la concentración de 8-hidroxiquinoleína.** Para optimizar la concentración de compromiso de la 8-hidroxiquinoleína, los patrones se prepararon con una acidez de 0,45 M y el reductor con una concentración 1,75 % (m/v). Se utilizaron las siguientes concentraciones de 8-hidroxiquinoleína: 25 mg/L, 40 mg/L, 75 mg/L, 150 mg/L, 225 mg/L y 300 mg/L. Las intensidades relativas de las señales de los distintos elementos al modificar la concentración de 8-hidroxiquinoleína se encuentran recogidas en la figura 17.

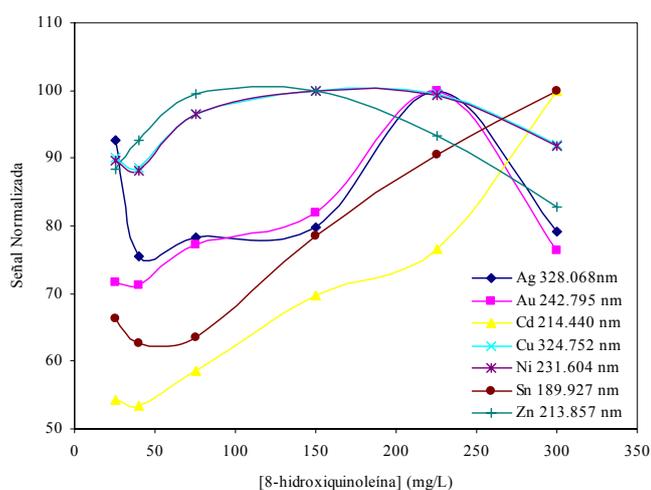


Fig. 17: Optimización de la concentración de 8-hidroxiquinoleína.

**Optimización de la concentración de ácido nítrico.** Los patrones metálicos se prepararon con 225 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y se utilizaron concentraciones de ácido nítrico 0,25 M, 0,35 M y 0,45 M. Los resultados obtenidos en la optimización de la acidez se muestran en la figura 18.

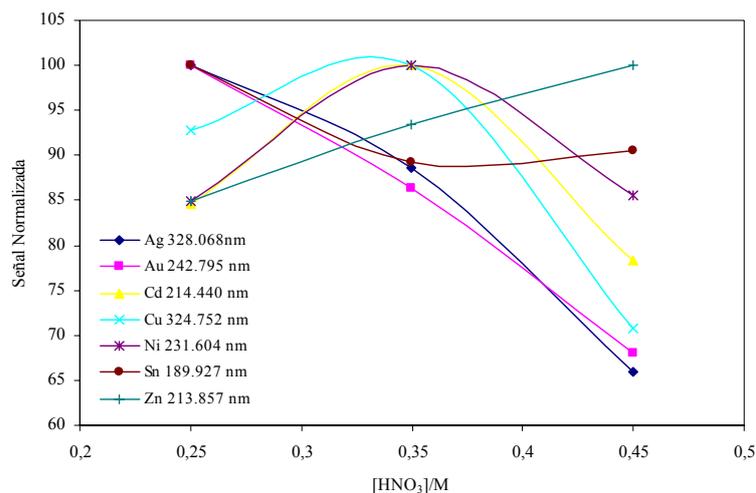


Fig. 18: Optimización de la concentración de HNO<sub>3</sub>.

**Optimización de la concentración de borohidruro sódico.** Los patrones metálicos se prepararon con 225 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y una concentración de ácido nítrico de 0,35 M, y se utilizaron concentraciones de reductor de 1,5, 1,75 y 2 % (m/v). Las intensidades relativas de las señales de los distintos elementos al modificar la concentración de borohidruro sódico se encuentran recogidas en la figura 19.

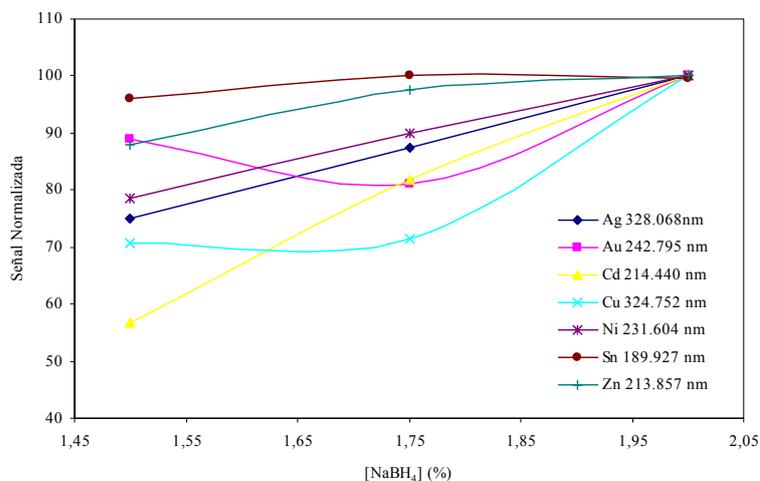


Fig. 19: Optimización de la concentración de reductor.

Finalmente, se prepararon los patrones para la obtención de las rectas de calibrado en las condiciones óptimas con concentraciones 0,35 M de HNO<sub>3</sub> y 225 mg/L de 8-hidroxiquinoleína. El reductor que se decidió utilizar inicialmente fue el de 2 % (m/v), pero después se cambió por el de 1,75 % (m/v) debido a que el plasma presentaba un comportamiento muy inestable y tendencia a apagarse con mucha facilidad.

#### 3.2.1.4 Sistema de generación de vapor CMA.

Para escoger los flujos de muestra y reductor y desecho se utilizó un patrón de 1 mg/L de los metales preparada empleando 225 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y una concentración de HNO<sub>3</sub> de 0,45M. La concentración de reductor utilizada fue de 1,75 % (m/v) y el flujo de Ar de 0,75 L/min. Los criterios seguidos para escoger la mejor combinación fueron: que los flujos de muestra y reductor debían ser

iguales y que debe conseguirse que el plasma esté totalmente estable. En estas condiciones los mejores resultados se obtuvieron empleando flujos de muestra y reductor de 1,5 mL/min y un flujo de desecho de 7,7 mL/min. Se intentó introducir un flujo mediante nebulización y trabajar en modo dual como en el separador anterior, pero resultó imposible porque se apagaba el ICP.

Después se realizó la optimización de los siguientes parámetros: el flujo de Ar, la concentración de ácido nítrico y la concentración de 8-hidroxiquinoleína y la concentración de reductor.

**Optimización del flujo de Ar.** Se estudió la influencia del flujo de Ar en la intensidad de las señales. Se utilizó una disolución patrón de 1 mg/L de los metales preparada empleando 225 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y una concentración de HNO<sub>3</sub> de 0,45M. La concentración de reductor utilizada fue de 1,75 % (m/v). Los resultados obtenidos aparecen recogidos en la figura 20. Se escogió un flujo de Ar de trabajo de 0,6 L/min.

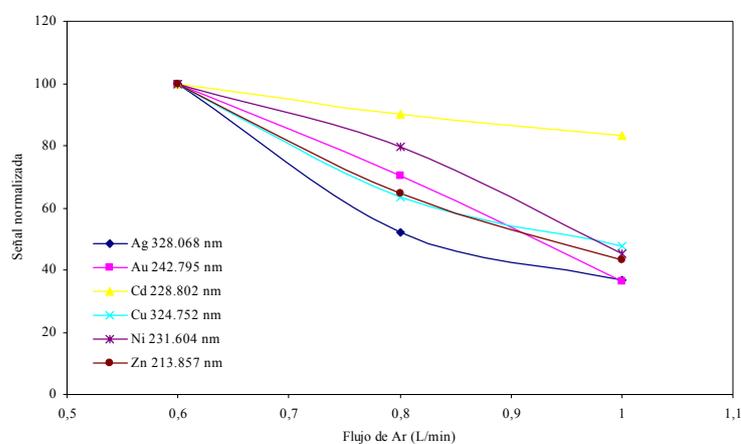


Fig. 20: Optimización del flujo de Ar

**Optimización de la concentración de ácido nítrico.** Los patrones metálicos se prepararon con 225 mg/L de 8-hidroxiquinoleína y se utilizaron concentraciones de ácido de nítrico de 0,25 M, 0,35 M, 0,4M, 0,45 M y 0,55 M. La concentración de reductor utilizada fue de 1,75 % (m/v). Las intensidades relativas de las señales de los distintos elementos al modificar las concentraciones de ácido se muestran en la figura 21. Se escogió una concentración de ácido nítrico de 0,4M para seguir utilizando en el trabajo posterior.

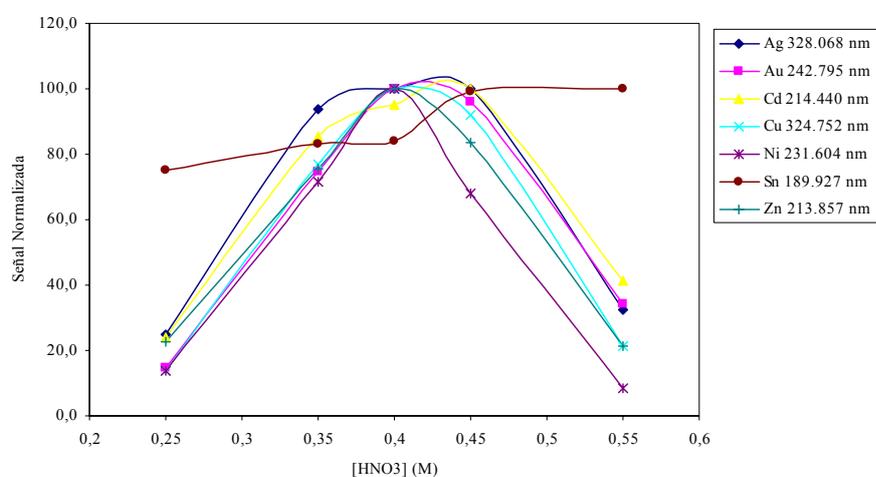


Fig. 21: Optimización de la concentración de ácido

**Optimización de la concentración de 8-hidroxiquinoleína.** Para optimizar la concentración de compromiso de la 8-hidroxiquinoleína, los patrones se prepararon utilizando una acidez de 0,40 M y la concentración de reductor fue de 1,75 % (m/v). Se utilizaron las siguientes concentraciones de 8-hidroxiquinoleína: 25 mg/L, 150 mg/L, 300 mg/L, 450 mg/L, 600 mg/L y 750 mg/L y 900 mg/L. Los resultados obtenidos para los diferentes metales aparecen recogidos en la figura 22.

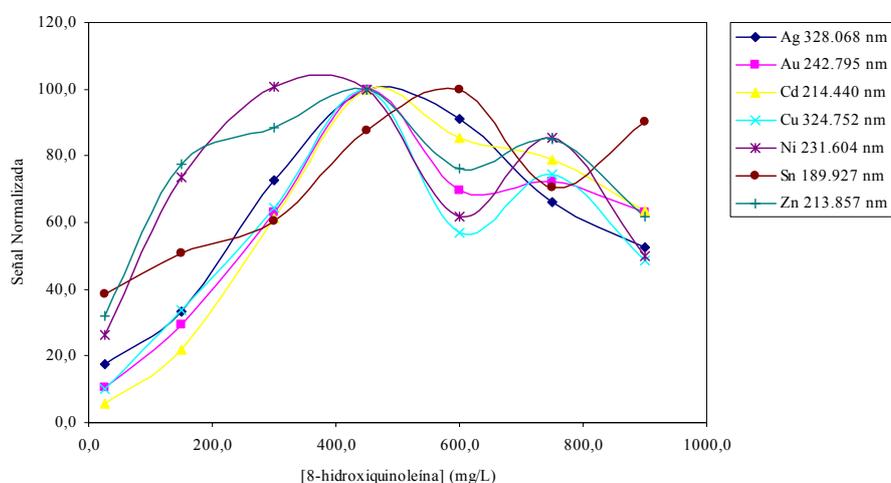


Fig. 22: Optimización de la concentración de 8-hidroxiquinoleína.

La concentración óptima de 8-hidroxiquinoleína de compromiso fue de 450 mg/L.

**Optimización de la concentración de NaBH<sub>4</sub>.** Para la optimización de la concentración de reductor se emplearon un flujo de Ar de 0,6 mL/min, una concentración de ácido 0,4 M y una concentración de 8-hidroxiquinoleína de 450 mg/L. La concentración de reductor se varió entre 1,2 y 2,25 % (m/v) manteniendo siempre una concentración de constante de NaOH 0,4% (m/v). Se utilizaron las siguientes concentraciones de NaBH<sub>4</sub> : 1,25 % (m/v), 1,5% (m/v), 1,75 % (m/v) , 2 % (m/v) y 2,25 % (m/v). En la figura 23 se muestra como varían las intensidades para los distintos elementos al variar la concentración de reductor.

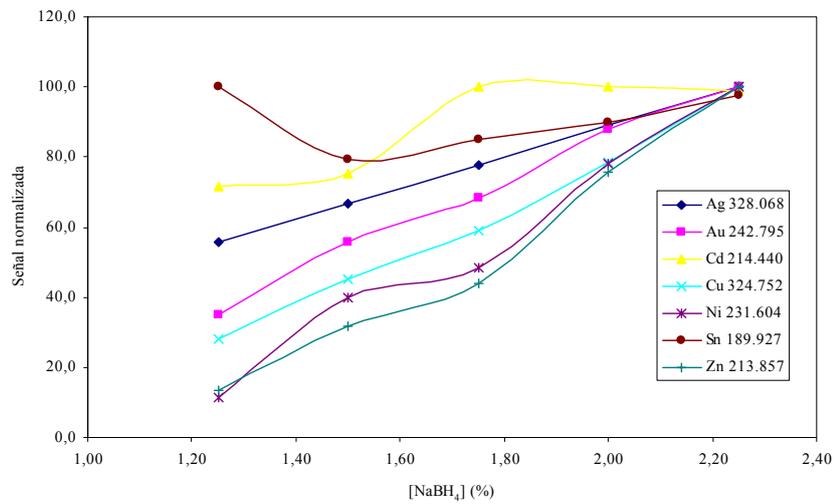


Fig 23: Optimización de la concentración de 8-hidroxiquinoleína.

La concentración de reductor escogida fue de 2,25 % (m/v) preparada en una disolución de NaOH 0,4 % (m/v).

### **3.2.2 Características analíticas**

#### **3.2.2.1 Rectas de calibrado**

Los patrones de calibrado se prepararon con concentraciones de 0, 0,15, 0,30, 0,45, 0,6 y 0,75 mg/L para Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn y se emplearon las condiciones de acidez y los flujos adecuados para cada separador.

#### **3.2.2.2 Límites de detección**

Los límites de detección comparados para los diferentes sistemas de introducción de muestra se encuentran recogidos en las tablas 2-8.

#### **3.2.2.3 Precisión**

La precisión, se define como la medida de la dispersión de los datos en torno a un valor central. Para calcular el coeficiente de variación se realizaron 11 medidas del un mismo patrón que contenía 0,30 mg/L de cada metal estudiado (exceptuando el Sn cuya concentración fue de 0,1 mg/L).

En las tablas siguientes (desde la tabla 2 hasta la tabla 8) se muestran las pendientes de las rectas de calibrado, el coeficiente de regresión, el LOD, el LOQ y el CV (%) en intensidad de emisión, obtenidos empleando los diferentes métodos de análisis optimizados para los distintos separadores, y para las líneas más sensibles de los elementos.

En negrita se muestran los mejores límites de detección obtenidos para las líneas seleccionadas.

Tabla 2: Características analíticas obtenidas para la determinación de Ag (línea 328.062 nm) mediante ICP-OES.

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	36090,0	1,000	<b>2,7</b>	9,1	5,4
<b>Sep.salida forzada</b>	No lineal				
<b>MSIS modificado</b>	No lineal				
<b>MSIS (modo dual)</b>	830,9	0,997	27,0	89,0	3,7
<b>MSIS (modo GV)</b>	No lineal				
<b>MSIS (modo nebuliz.)</b>	59389,9	0,996	6,1	21,0	2,3
<b>CMA</b>	112345,2	0,996	<b>1,1</b>	3,9	9,4

Tabla 3: Características analíticas obtenidas para la determinación de Au (línea 242,795 nm) mediante ICP-OES.

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	3333,9	0,995	<b>12,0</b>	41,0	2,4
<b>Sep.salida forzada</b>	5088,0	0,997	8,1	27,0	2,9
<b>MSIS modificado</b>	2586,4	0,992	19,1	63,8	7,8
<b>MSIS (modo dual)</b>	9415,1	0,998	<b>4,5</b>	14,9	2,0
<b>MSIS (modo GV)</b>	10696	0,997	9,6	32,1	3,6
<b>MSIS (modo nebuliz.)</b>	7388,8	0,997	<b>5,2</b>	17,2	2,0
<b>CMA</b>	15968	0,999	<b>7,0</b>	22,9	10,8

Tabla 4: Características analíticas obtenidas para la determinación de Cd (línea 214,440 nm) mediante ICP-OES.

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	14088,0	1,000	<b>0,8</b>	2,7	0,8
<b>Sep.salida forzada</b>	13751,0	0,998	3,3	10,9	21,2
<b>MSIS modificado</b>	10439,9	0,997	15,9	52,9	9,9
<b>MSIS (modo dual)</b>	63566,0	0,987	<b>0,3</b>	1,0	2,2
<b>MSIS (modo GV)</b>	35892,2	0,977	0,5	1,6	3,4
<b>MSIS (modo nebuliz.)</b>	11772,0	0,999	7,6	9,2	2,6
<b>MCA</b>	Pierde la linealidad				

Tabla 5: Características analíticas obtenidas para la determinación de Cu (línea 324,752 nm) mediante ICP-OES.

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	94114,0	1,000	<b>1,1</b>	3,6	2,0
<b>Sep.salida forzada</b>	35005,0	0,997	4,7	15,5	13,5
<b>MSIS modificado</b>	26705,0	0,984	14,4	48	7,2
<b>MSIS (modo dual)</b>	82034,0	1,000	<b>2,4</b>	8,0	2,9
<b>MSIS (modo GV)</b>	63174,0	0,999	2,9	9,6	3,3
<b>MSIS (modo nebuliz.)</b>	83004,0	0,999	<b>1,9</b>	6,3	1,5
<b>MCA</b>	96450,2	0,999	<b>1,5</b>	4,8	10,8

Tabla 6: Características analíticas obtenidas para la determinación de Ni (línea 231,604 nm) mediante ICP-OES.

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	7315,3	1,000	<b>2,6</b>	8,8	1,8
<b>Sep.salida forzada</b>	1768,2	0,994	8,4	27,9	21,1
<b>MSIS modificado</b>	1675,5	0,997	25,3	84,3	6,5
<b>MSIS (modo dual)</b>	4625,5	0,999	<b>4,1</b>	13,6	2,3
<b>MSIS (modo GV)</b>	1635,0	0,997	11,8	39,4	2,2
<b>MSIS (modo nebuliz.)</b>	5385,0	1,000	<b>1,9</b>	6,3	2,1
<b>MCA</b>	517,4	0,999	<b>50,0</b>	166,7	17,1

Tabla 7: Características analíticas obtenidas para la determinación de Sn (línea 189,927 nm) mediante ICP-OES

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	264,1	0,996	<b>28,2</b>	94,2	40,6
<b>Sep.salida forzada</b>	5310,9	0,994	1,6	5,4	9,7
<b>MSIS modificado</b>	6597,4	0,984	<b>1,9</b>	6,5	9,0
<b>MSIS (modo dual)</b>	16515,0	0,997	<b>1,6</b>	5,2	4,4
<b>MSIS (modo GV)</b>	15155,0	0,997	19,2	63,8	1,5
<b>MSIS (modo nebuliz.)</b>	200,0	0,998	41,6	138,5	4,2
<b>MCA</b>	3840,1	0,999	4,3	14,3	3,5

Tabla 8: Características analíticas obtenidas para la determinación de Zn (línea 213,857 nm) mediante ICP-OES

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	8175,7	1,000	<b>1,4</b>	4,5	0,9
<b>Sep.salida forzada</b>	5203,1	0,992	5,5	18,3	24,1
<b>MSIS modificado</b>	2672,6	0,973	6,4	21,2	13,1
<b>MSIS (modo dual)</b>	5392,0	0,992	<b>3,2</b>	10,6	2,1
<b>MSIS (modo GV)</b>	1621,8	0,995	9,8	32,8	2,5
<b>MSIS (modo nebuliz.)</b>	7115,0	0,998	<b>2,2</b>	7,2	2,3
<b>MCA</b>	Pierde la linealidad				

### 3.3 DISCUSIÓN

Durante este capítulo se han puesto a prueba cinco sistemas de generación de vapor, para llevar a cabo el análisis multielemental de Au, Ag, Cd, Cu, Sn, Ni y Zn mediante la generación de especies metálicas volátiles.

Se optimizaron las variables que influyen en la determinación de metales mediante generación de vapor para los siguientes separadores: MSIS modificado, MSIS y MCA.

El separador hidrostático en forma de U, presentó una gran inestabilidad, debido probablemente a la sobrepresión ejercida por el  $\text{H}_2$  formado en la reacción. Aunque la introducción de perlas de cristal<sup>4-6,30</sup> en el tubo en forma de U mejoró la sensibilidad de las medidas, no se consiguió reproducibilidad. Además, se observó el oscurecimiento de las paredes internas del separador, lo que indica que la reacción tiene lugar al formarse el precipitado.

Se optimizaron las condiciones de funcionamiento del separador MSIS modificado, del MSIS y del MCA. Además, se hicieron experimentos en cada uno de los tres modos de operación del MSIS. Primero se realizó el estudio de los flujos de Ar de arrastre, resultando un flujo óptimo de 1,3 L/min para el MSIS modificado, 0,75 L/min para el MSIS y 0,6 L/min para el MCA.

Tras los experimentos preliminares, se optimizaron las variables más influyentes en la determinación:

- Primero se estudió la concentración de **8-hidroxiquinoleína**. Para el MSIS modificado, se obtuvieron las señales más intensas de Cd y Sn con una concentración de 300 mg/L, mientras que para Au, Ag, Cu, Ni y Zn se obtuvieron máximas intensidades corregidas con sólo 40 mg/L. Se escogió 40 mg/L de 8-hidroxiquinoleína como concentración de compromiso. En el caso del MSIS, este comportamiento se volvió a repetir puesto que el Cd y el Sn requirieron mayores concentraciones de 8-hidroxiquinoleína que el resto de los metales (300 mg/L). Sin embargo aquí, la concentración de 8-hidroxiquinoleína óptima para Cu, Ni y Zn fue 150 mg/L y para el Au 225 mg/L. Finalmente se escogió 225 mg/L como concentración de compromiso. En el caso del CMA la intensidad de las señales siguió aumentando al incrementarse la concentración de concentración de 8-hidroxiquinoleína hasta 450 mg/L.

- La concentración óptima de **ácido nítrico** fue diferente para cada separador. Mientras que para el MSIS modificado se obtuvieron las señales más intensas de Cu y Zn a concentraciones de 0,25 M, en el MSIS se observaron las mejores señales a concentraciones de 0,35 M y 0,45 M (para Cu y Zn) respectivamente. También el Sn mostró diferente comportamiento, con la sensibilidad máxima a 0,55 M en el MSIS modificado y a 0,25 M en el MSIS. Las condiciones para el

resto de los metales coincidieron bastante bien al obtener las máximas intensidades a una concentración 0,35 M, concentración de compromiso seleccionada tanto para el MSIS como para el MSIS modificado. La concentración de ácido nítrico óptima para el CMA está clara y es la misma para todos los elementos 0,4 M.

- En cuanto al **reductor**, solamente se mejoró la intensidad de la señal de Sn cuando se utilizaba NaBH<sub>4</sub> 2,25 % (m/v) en el separador MSIS modificado. El resto de los metales alcanzaron las señales máximas con NaBH<sub>4</sub> 1,75 % (m/v). Para el caso del MSIS no hubo excepciones al utilizar el reductor del 2%; sin embargo, cuando se procedió a realizar los calibrados, el plasma se apagaba, por lo que se decidió adoptar dos pautas de actuación: disminuir la concentración de borohidruro sódico hasta 1,75 % (m/v) y hacer pasar por todo el sistema agua milliQ durante un minuto cada tres medidas realizadas. La concentración óptima para el CMA fue 2,25 %(m/v).

De las rectas de calibrado obtenidas con el MSIS modificado, se observa que exceptuando el Sn (LOD 1,9 µg/L, CV 1,6 %) las características analíticas proporcionadas para los demás metales, no son tan buenas, ya que en general, los límites de detección empeoran bastante y los coeficientes de variación no llegan a ser tan bajos como los que se consiguen con la nebulización convencional.

En el caso del MSIS, esto es diferente. Se obtuvieron las rectas de calibrado para cada uno de los tres modos de operación de los que dispone este separador. Los coeficientes de regresión fueron en todos los casos (de cada una de las líneas escogidas para cada metal) mayores que 0,995, excepto para el caso del Cd en el modo dual (0,987) y en el modo GV (0,977), probablemente debido al efecto memoria, y para el caso del Zn en el modo dual (0,992). Los límites de detección, en general, fueron aproximadamente iguales o un poco peores, que los obtenidos

mediante la nebulización convencional, y en ciertos casos se mejoraron. Analizamos las líneas seleccionadas para cada metal:

- Au 242,795: En modo dual del MSIS, el límite de detección es mejor (4,5  $\mu\text{g/L}$ ) que el que se obtiene mediante la nebulización convencional (12,0  $\mu\text{g/L}$ ). El CV (%) logra mejorar ligeramente (2,4 % en nebulización convencional y 2,0 % en MSIS modo dual).
- Cd 214.440 : En modo dual, mejora la sensibilidad y también el límite de detección (de 0,8  $\mu\text{g/L}$  a 0,3  $\mu\text{g/L}$ ). El CV (%) sigue siendo bueno (aunque pasa de 1,0 a 2,1). Se observa cierto efecto memoria.
- Cu 324,752: Las características analíticas proporcionadas por el MSIS en modo dual (LOD de 2,4  $\mu\text{g/L}$  y CV (%) de 2,9) y en modo nebulización (LOD de 1,9  $\mu\text{g/L}$  y CV (%) de 1,5) están próximas a las de la nebulización convencional (LOD de 1,1  $\mu\text{g/L}$  y CV(%) de 2,0).
- Ni 231,604: en el modo nebulización, la sensibilidad disminuye, pero el límite de detección mejora (de 2,7  $\mu\text{g/L}$  a 1,9  $\mu\text{g/L}$ ) y el CV (%) sigue siendo bueno (de 1,77 a 2,12 %).
- Sn 189,927: en el modo dual, la sensibilidad es igual a la que se obtiene mediante nebulización concen, el límite de detección pasa de 28,2  $\mu\text{g/L}$  (nebulización convencional) y 1,6  $\mu\text{g/L}$  (separador de salida forzada) a 1,6  $\mu\text{g/L}$ , y el CV (%) mejora desde 50,8 (nebulización convencional) y 8,0 (salida forzada) a 4,4 %.

- Zn 213,857: No mejora, pero las características analíticas proporcionadas operando en modo nebulización (LOD 2,2 µg/L y CV 2,3 %) están próximas a las de la nebulización convencional (LOD 1,4 µg/L y CV 0,9 %)

La contribución de los modos sencillos (nebulización y generación de vapor) del MSIS al modo dual, resultó ser diferente a cómo se esperaba. En ningún caso la suma de los dos es equivalente al modo dual. Para la mayoría de los elementos, la generación de vapor es inhibida por la formación del aerosol (excepto para el Sn, Cd y Au).

El separador MCA no permitió realizar medidas en modo dual en las condiciones de generación de vapor adecuadas para metales nobles y de transición. De todos modos permite obtener pendientes superiores a las que se obtienen mediante nebulización convencional para el Au y la Ag y con el se consigue mejorar la sensibilidad en la determinación de Ag (se consigue un límite de detección de 1,1 µg/L frente a 2,75 µg/L que se consiguen mediante nebulización convencional), la pendiente es superior; en lo que respecta al CV (%) también aumenta al utilizar generación de vapor desde 5,6 a 9,4.

Hay que recordar que las condiciones de generación de vapor elegidas son las de compromiso y que se podrían mejorar más los límites de detección trabajando en las condiciones óptimas para cada elemento.

Además, en todas las experiencias realizadas a lo largo de esta tesis se han utilizado patrones con disoluciones fijas de Co y de 8-hidroxiquinoleína<sup>7-9,31</sup>, puesto que se demostró que ayudan a mejorar la sensibilidad de las medidas. Diversos estudios mencionan el uso de otros modificadores del medio de reacción, como el

Triton X-100<sup>21</sup> y el CTAB<sup>32</sup>. Por lo tanto el empleo de este tipo de modificadores en el medio de reacción sería una manera posible de seguir mejorando los límites de detección de los Sistemas de Generación de Vapor

#### 4. CONCLUSIONES

Se estudió y comparó el funcionamiento de cuatro sistemas de introducción de muestra para la determinación multielemental de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn mediante GV-ICP-OES, en presencia de concentraciones constantes de 8-hidroxiquinoleína y Co.

- Se descartó la utilización del sistema de generación de vapor **en forma de U** por los problemas de sobrepresión que causaba la alta concentración de reductor empleado para generar los vapores.
- El **MSIS modificado** se situó fuera del ICP, y se fijaron las condiciones de trabajo: flujo de Ar (1,3 L/min), flujo de muestra y de reductor (2,3 mL/min), y concentraciones de compromiso de las disoluciones patrón (ácido nítrico (0,35 M) y 8-hidroxiquinoleína (40 mg/L)) junto con la de reductor (1,75 % (m/v)).
- El **MSIS** en *modo dual* (acoplado directamente a la antorcha) proporcionó la mayor sensibilidad en las medidas. Se establecieron los siguientes parámetros de trabajo: flujo de Ar (0,75 L/min), flujo de muestra que entra por el nebulizador (1,3 mL/min), flujo de reductor (2,3 mL/min), flujo de muestra de la GV (2,3 mL/min) y las concentraciones de compromiso de las disoluciones patrón

(HNO<sub>3</sub> (0,35 M) y 8-hidroxiquinoleína (225 mg/L)) junto con la de reductor (1,75 % (m/v)).

- Los LOD proporcionados por el MSIS fueron mejores (para todos los metales) que los del MSIS modificado y además, para Au, Cd y Sn (en modo dual) mejoraron los obtenidos mediante nebulización convencional (Au: de 12,0 µg/L a 4,5 µg/L; Cd: de 0,9 µg/L a 0,4 µg/L; Sn: de 48,6 µg/L a 1,6 µg/L).
- La precisión obtenida por el MSIS (todos los CV (%) fueron menores que 5%) también es mejor que la que se obtiene con el MSIS modificado, en donde los CV (%) fueron menores que 8 % para todos los metales excepto para el Zn (13,1%).
- El separador **MCA** resultó menos robusto que el MISIS y no se pudo utilizar en modo dual en las condiciones de generación de vapor se obtuvieron con fueron una concentración en los patrones de ácido nítrico de 0,4 M, una concentración de 8 hidroxiquinoleína de 450 mg/L, una concentración de borohidruro sódico del 2,25 % y un flujo de Ar de 0,6 L/min. Los flujos de muestra y reductor fueron de 1,5 L/min. Las pendientes obtenidas usando la cámara ciclónica MCA fueron altas, pero se produjo efecto memoria en las medidas por lo que fue necesario limpiar el sistema utilizando disoluciones de HCl 1-2M.
- El separador **MCA** puede ser útil para la determinación de Ag en presencia de otros elementos porque se consigue un límite de

detección de 1,1  $\mu\text{g/L}$  frente a 2,75  $\mu\text{g/L}$  (obtenido mediante nebulización convencional).

## **5. BIBLIOGRAFÍA**

1. Brindle ID. Vapour-generation analytical chemistry: from Marsh to multimode sample-introduction system. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007;388(4):735-741.
2. Pohl P, Sturgeon RE. Simultaneous determination of hydride-and non-hydride-forming elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.
3. Dedina J, Tsalev DL, Slavin W. *Hydride generation atomic absorption spectrometry*: Wiley; 1995.
4. Cerutti S, Moyano S, Marrero J, Smichowski P, Martinez LD. On-line preconcentration of nickel on activated carbon prior to its determination by vapor generation associated to inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005;20(6):559-561.
5. Marrero J, Smichowski P. Evaluation of vapor generation for the determination of nickel by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2002;374(2):196-202.
6. Smichowski P, Farías S, Arisnabarreta SP. Chemical vapour generation of transition metal volatile species for analytical purposes: Determination of Zn by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *The Analyst* 2003;128(6):779-785.
7. Peña-Vázquez E, Villanueva-Alonso J, Bermejo-Barrera P. Optimization of a vapour generation method for metal determination using ICP-OES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2007;22(6):642-649.
8. Peña-Vázquez E, Villanueva-Alonso J, Bermejo-Barrera P. Vapor Generation for Metal Determination in Steels Using ICP-OES. *Atomic Spectroscopy* 2008; 29 (5):180-185

9. Villanueva-Alonso J, Peña-Vázquez E, Bermejo-Barrera P. Use of high resolution continuum source atomic absorption spectrometry as a detector for chemically generated noble and transition metal vapors. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2009;64(7):659-665.
10. Musil S, Kratzer J, Vobecký M, Benada O, Matoušek T. Silver chemical vapor generation for atomic absorption spectrometry: minimization of transport losses, interferences and application to water analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*;25(10):1618-1626.
11. Pohl P, Zyrnicki W. On the transport of some metals into inductively coupled plasma during hydride generation process. *Analytica Chimica Acta* 2001;429(1):135-143.
12. Pohl P, Zyrnicki W. Study of chemical vapour generation of Au, Pd and Pt by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2001;16(12):1442-1445.
13. Pohl P, Zyrnicki W. Study of the reaction of Ir, Os, Rh and Ru ions with NaBH<sub>4</sub> in the acid medium by the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;17(7):746-749.
14. Pohl P, Zyrnicki W. Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2002;468(1):71-79.
15. Pohl P, Zyrnicki W. Analytical features of Au, Pd and Pt chemical vapour generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(7):798-801.
16. Feng YL, Lam JW, Sturgeon RE. Expanding the scope of chemical vapor generation for noble and transition metals. *The Analyst* 2001;126(11):1833-1837.

17. Feng YL, Lam JW, Sturgeon RE. A novel approach to the estimation of aqueous solubility of some noble metal vapor species generated by reaction with tetrahydroborate (III). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2004;59(5):667-675.
18. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW. Generation of atomic and molecular cadmium species from aqueous media. *Analytical Chemistry* 2003;75(3):635-640.
19. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW, D'Ulivo A. Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005;20(4):255-265.
20. Matoušek T, Dedina J, Vobecký M. Continuous flow chemical vapour generation of silver for atomic absorption spectrometry using tetrahydroborate (iii) reduction—system performance and assessment of the efficiency using instrumental neutron activation analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2002;17(1):52-56.
21. Matoušek T, Sturgeon RE. Surfactant assisted chemical vapour generation of silver for AAS and ICP-OES: a mechanistic study. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(5):487-494.
22. Matoušek T, Sturgeon RE. Chemical vapour generation of silver: reduced palladium as permanent reaction modifier for enhanced performance. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2004;19(8):1014-1016.
23. Musil S, Kratzer J, Vobecký M, Hovorka J, Benada O, Matoušek T. Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2009.
24. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW. Chemical vapor generation characteristics of transition and noble metals reacting with tetrahydroborate (III). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(12):1435-1442.

25. Moor C, Lam JWH, Sturgeon RE. A novel introduction system for hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry: determination of selenium in biological materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2000;15(2):143-149.
26. Matusiewicz H, Slachcinski M. Method development for simultaneous multi-element determination of transition (Au, Ag) and noble (Pd, Pt, Rh) metal volatile species by microwave induced plasma spectrometry using a triple-mode microflow ultrasonic nebulizer and in situ chemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*;25(8):1324-1333.
27. Wolnik KA, Fricke FL, Hahn MH, Caruso JA. Sample introduction system for simultaneous determination of volatile elemental hydrides and other elements in foods by inductively coupled argon plasma emission spectrometry. *Analytical Chemistry* 1981;53(7):1030-1035.
28. Maldonado D, Chirinos J, Benzo Z, Gómez C, Marcano E. Analytical evaluation of a dual micronebulizer sample introduction system for inductively coupled plasma spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2006;21(8):743-749.
29. Ritschdorff ET, Fitzgerald N, McLaughlin RLJ, Brindle ID. The use of a modified Multimode Sample Introduction System for the simple and rapid determination of cadmium by chemical vapour generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2005;60(1):139-143.
30. Smichowski P, Farías S. Advantages and analytical applications of chloride generation. A review on vapor generation methods in atomic spectrometry. *Microchemical Journal* 2000;67(1-3):147-155.
31. Sun HW, Suo R. Enhancement reagents for simultaneous vapor generation of zinc and cadmium with intermittent flow system coupled to atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2004;509(1):71-76.

32. Sun H, Suo R, Lu Y. Determination of zinc in food using atomic fluorescence spectrometry by hydride generation from organized media. *Analytica Chimica Acta* 2002;457(2):305-310.



## **CAPÍTULO 6**

**Uso de modificadores en la reacción  
de generación de vapor.**



**ÍNDICE**

1 OBJETIVO.....	287
2 INTRODUCCIÓN.....	288
2.1. Uso de modificadores como aditivos en la reacción de generación de vapor.....	288
2.2 Agentes complejantes.....	289
2.3 Surfactantes.....	291
2.4 Líquidos iónicos a temperatura ambiente.....	297
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	299
3.1 MATERIALES Y MÉTODOS.....	299
3.1.1 Aparatos .....	299
3.1.2 Material.....	299
3.1.3 Reactivos.....	299
3.1.4 Procedimiento experimental.....	299
3.2 RESULTADOS.....	301
3.2.1 Experimentos preliminares.....	301
3.2.1 Optimización de los factores que afectan a la generación de las especies volátiles en presencia de los diferentes modificadores.....	304
3.2.2 Características analíticas.....	327
3.3 DISCUSIÓN.....	332
4 CONCLUSIONES.....	337
5. BIBLIOGRAFÍA.....	340



## **1. OBJETIVO**

El objetivo de este trabajo es mejorar los límites de detección en la determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Zn y Sn mediante la técnica de Generación de Vapor acoplada al Plasma de Acoplamiento Inductivo - Espectroscopía de Emisión Óptica (VG-ICP-OES). La etapa de generación de las especies volátiles es muy importante y existen varios compuestos: surfactantes, agentes complejantes, líquidos iónicos, que pueden mejorar el eficacia de la reacción. Por esta razón, se optimizarán las condiciones de trabajo utilizando varios de estos aditivos.

## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. Uso de modificadores como aditivos en la reacción de generación de vapor

Existen varios reactivos que incrementan el rendimiento de las reacciones de generación de vapor. Estos compuestos pueden clasificarse en: surfactantes, agentes quelatantes y líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL).

El empleo de los modificadores de matriz en los procesos de generación de vapor puede considerarse como un trabajo paralelo al empleo de estabilizadores en la síntesis de nanopartículas, pero existen algunas particularidades en especial en el uso de surfactantes que se explicaran más adelante. Las nanopartículas pueden sintetizarse empleando un reductor (p. ej. hidrógeno, alcohol, hidracina o borohidruro...) que se mezcla con la sal precursora del metal en presencia de un agente estabilizante (ligando, surfactante, agente complejante o polímero...). L. Duran Pachón y col. <sup>1</sup> (2008) resumen el papel de diferentes estabilizadores y los principios de estabilización. Las nanopartículas tienen tendencia a agruparse cuando no se emplea ningún agente estabilizante. Hay tres tipos de estabilización de nanopartículas. En la estabilización electrostática, los aniones y cationes de la disolución de partida continúan en la disolución y se asocian con las nanopartículas. Las partículas acaban rodeadas por una doble capa. En la estabilización estérica se previene que se agreguen las nanopartículas mediante la absorción en grandes moléculas (polímeros o surfactantes). En la tercera opción se combinan las dos opciones anteriores y se conoce como estabilización electroestérica; este tipo de estabilización es la que se consigue introduciendo líquidos iónicos en el medio de reacción.

## **2.2 Agentes complejantes**

Los principales agentes complejantes utilizados hasta ahora para la generación de especies volátiles a partir de disoluciones de cationes metálicos de transición son: la 8-hidroxiquinoleína, el DDTC y la ortofenantrolina.

Con respecto al papel de los agentes complejantes en la formación de las especies volátiles en la bibliografía se dan las siguientes posibles explicaciones:

H. Sun y R. Suo<sup>2</sup> proponen que la 8-hidroxiquinoleína podría alterar propiedades como la tensión superficial de la disolución o favorecer la formación de complejos con enlaces  $\pi$  que reaccionan con el reductor. También podría ocurrir que la 8-hidroxiquinoleína forme complejos con los metales. Los complejos ML podrían producir un intermedio de reacción de la forma  $H^+M^+L$  con el reductor que cambia la constante de reacción termodinámica y facilita la formación de los enlaces M-H. Esto evita que los iones metálicos formen átomos que se agreguen y precipiten.

Xu y col.<sup>3</sup> consideran que el efecto del DDTC consiste en complejar el Au o en formar algún intermedio del borano. Añaden que las disoluciones de Au al adicionar DDTC se vuelven marrones y posteriormente amarillentas y que esto podría deberse a la formación de un complejo o de una suspensión de nanopartículas de Au.

A continuación se citan algunas de las condiciones en las que se realizaron las medidas en presencia de agentes complejantes:

H. Sun y R. Suo<sup>2</sup> determinaron Cd y Zn de forma simultánea mediante AFS. Las condiciones óptimas para la determinación de las especies volátiles fueron: una concentración de ácido clorhídrico de 0,35 mol/L, una concentración de oxina de 3 mg/L y una concentración de Co de 0,8 mg/L en la muestra, y una concentración de borohidruro potásico de 20 g/L. El flujo de gas portador fue de 300 mL/min.

Estudiaron la capacidad de varios reactivos para incrementar la sensibilidad de la determinación de Zn y Cd., y evaluaron la utilización de distintos agentes complejantes como la o-fenantrolina, la 8-hidroxiquinoleína, el ferrón, la tioúrea, el AEDT, el ácido ascórbico y la L- cisteína, y surfactantes como el CTAB. Los mejores resultados los obtuvieron utilizando 8-hidroxiquinoleína, ortofenantrolina y –CTAB. Comparando los datos obtenidos sin los modificadores con los datos que se obtienen al emplearlos: la 8-hidroxiquinoleína, la ortofenantrolina y el CTAB incrementan las señales en un factor de 11,9, 12,1 y 6,2 en el caso del Zn y en un factor de 7,3, 6,7 y 5.6 para el Cd. Además añadieron Co como catalizador de la reacción. La concentración óptima de 8-hidroxiquinoleína fue de 3 mg/L. Los patrones se acidificaron utilizando HCl 0,37 M y el reductor utilizado fue  $\text{KBH}_4$  2 % (m/v). En estas condiciones se consiguieron límites de detección de 1,6 $\mu\text{g/L}$  y 0,01  $\mu\text{g/L}$  para Zn y Cd.

S. Xu y R. E. Sturgeon<sup>3</sup> determinaron Au mediante ICPOES y GFAAS. Las especies volátiles fueron generadas en un reactor (longitud óptima 15cm, d.i. 0,7 mm) y transportadas a un separador gas-líquido fabricado en el laboratorio. Desde el separador gas-líquido son transferidas mediante un tubo de PTFE de 30 cm al plasma o al tubo de grafito. El flujo de Ar de nebulización fue de 1 L/min. Estudiaron el efecto de distintas disoluciones tampón como matriz de la muestra y de disoluciones portadoras de diferente acidez. Las matrices más adecuadas fueron:

- 1) Disolución de KCl y HCl de pH=1.
- 2) Disolución de ftalato de hidrógeno potásico y NaOH pH=4,2 (resultados ligeramente mejores).

El uso de este tipo de matriz incrementa en un 40-60% la sensibilidad con respecto a la obtenida utilizando disoluciones 0,1M HCl. Como disolución portadora utilizaron agua desionizada con un flujo de 9,2 mL/min. La acidez tuvo un efecto marcado en la selectividad, el pH óptimo para la reacción se encuentra en un rango de 2 a 5 (valores de pH próximos a 7 no son adecuados para la

generación de vapor). Añadieron 0,03% de dietilditiocarbamato de sodio preparado en 50% etanol a las muestras incrementando 21 veces la sensibilidad. Optimizaron la concentración y flujo de reductor. Cuando utilizaron  $\text{NaBH}_4$  como único reductor aparece un depósito negro recubriendo el reactor. Analizaron el precipitado y observaron que contenía Au y S. El uso de  $\text{NaBEt}_4$  como único reductor produjo una respuesta muy baja, esto significa que la etilación no es la reacción predominante. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando un reductor mixto que contenía un 0,1 % de  $\text{NaBH}_4$  y un 0,01% de  $\text{NaBEt}_4$  y que hicieron circular con un flujo de 4,8 mL/min. La presencia de  $\text{NaBEt}_4$  inhibió la formación de precipitado.

### **2.3 Surfactantes**

Un surfactante es una sustancia que disminuye la tensión superficial del medio en que se encuentra disuelta, y/o la tensión superficial con otras fases. Un surfactante en agua da lugar a la formación de distintos agregados: vesículas ( las vesículas tienen un gran potencial analítico para mejorar la generación de vapor frío (Hg y Cd) y la generación de hidruros (As, Se, Pb)); micelas (una aplicación analítica de las micelas es la extracción en punto de nube (CPE) que ofrece un alto factor de enriquecimiento para iones metálicos y fue utilizada para determinar Hg en agua); emulsiones y microemulsiones (este método fue utilizado para determinar Hg en muestras de aceite de huevas de pescado). El tipo de agregado depende de la concentración, la estructura molecular y de las condiciones experimentales en las que se encuentra el surfactante<sup>4</sup>.

Desde es punto de vista analítico los medios organizados más utilizados son las micelas y las vesículas. Las micelas son agregados de dimensiones coloidales de moléculas de surfactante que se forman cuando se incrementa su concentración por encima de la concentración micelar crítica (c. m. c.). Una vesícula es una

estructura de bicapa cerrada formada por lípidos o cadenas de surfactantes y pueden ser visualizadas como dos esferas concéntricas en las que las cadenas carbonadas de los monómeros se encuentran en contacto y su parte polar en contacto con el agua. Las vesículas suelen formarse mediante dispersión en agua de surfactantes aniónicos o catiónicos que tienen dos cadenas carbonadas largas<sup>5</sup>.

A. Sanz-Medel y col<sup>5</sup> realizaron diversos estudios sobre el uso de surfactantes como medio organizado para la generación de especies volátiles. Observaron que el uso de un medio organizado en la generación de hidruros empleando  $\text{NaBH}_4$  como reductor presenta al menos tres posibles ventajas: (a) incremento en la velocidad de reacción de las especies volátiles (efecto cinético), (b) incremento en la estabilidad de la generación y eficacia en la volatilización y (c) incremento de la selectividad.

Estos autores realizaron experimentos con distintos elementos convencionales que forman especies volátiles de Pb, As, Sb, Hg y Cd:

Optimizaron la generación de  $\text{PbH}_4$  en un medio organizado<sup>6</sup>. Para ello realizaron experimentos utilizando surfactantes catiónicos como el bromuro de hexadeciltrimetil amonio (CTAB); un surfactante aniónico : como el dodecilsulfatosódico (SDS); un surfactante no iónico (Triton-X100); un surfactante zwitteriónico (ZW 3 16); vesículas catiónicas como el didodecil bromuro de amonio (DDAB) y vesículas catiónicas formadas por dihexadecil fosfato (DHP). Los resultados muestran que los surfactantes con carga positiva CTAB y DDAB producen un incremento importante en la señal de Sn que podría deberse a un proceso más rápido de generación y transporte de  $\text{PbH}_4$ .

Lo mismo ocurre para la generación de arsina<sup>7</sup>. El medio seleccionado en este caso fueron vesículas de DDAB mejorando la precisión en la determinación (CV 3,2% vs 2,3%) y bajando la sensibilidad 1,3  $\mu\text{g/L}$  a 0,6  $\mu\text{g/L}$ .

M. Eva Moreno y col.<sup>8</sup> determinaron antimonio mediante generación de hidruros utilizando Triton X100 y una emulsión de silicona como agente

antiespumante. Consiguieron incrementar la sensibilidad de la determinación de antimonio en un 70%. Además consiguieron determinar antimonio en agua de mar, en particulado atmosférico y en agua de grifo sin necesidad de emplear adición estándar.

El empleo de un medio organizado también fue aplicado a la determinación de mercurio<sup>9</sup> mediante vapor frío. No se observó incremento de sensibilidad al utilizar micelas de Triton X100 o SDS. Con respecto al empleo de micelas sólo el uso de micelas catiónicas de CTAB supuso un claro incremento de las señales de entre un 20 y un 30%. Los mejores resultados se obtuvieron sonicando la disolución de Hg con una concentración de DDAB adecuada para la formación de vesículas, obteniéndose así señales que presentaron el doble de intensidad que las que se obtienen cuando la reacción se lleva a cabo en agua, y un límite de detección para el Hg de 0,2 µg/L. Cabe destacar que si se sonicaban las micelas en ausencia de Hg y el Hg era añadido a posteriori no se producía un incremento de las señales.

Otro elemento para el que el uso de un medio organizado sirve para mejorar mucho la sensibilidad es el Cd. M. Temprano y col.<sup>10</sup> optimizaron las condiciones de generación de vapor de Cd al añadir diferentes surfactantes. Los límites de detección obtenidos fueron: utilizando la nebulización convencional 5 µg/L, utilizando la generación de especies volátiles de Cd dependieron del medio de reacción. Cuando la reacción se llevó a cabo en agua el LOD fue superior a 10<sup>3</sup> µg/L, en CTAB (micelas catiónicas) fue de 7 µg/L, en Triton X100 (micelas no iónicas) fue de 3 µg/L, en ZW-3 (micelas zwitteriónicas) fue de 16 2 µg/L, en SLS (micelas aniónicas) fue de 2 µg/L, en DHDF (vesículas aniónicas) fue de 3 µg/L y en DDAB (vesículas catiónicas) fue de 1 µg/L. Obtuvieron los mejores resultados utilizando vesículas de DDAB. Para conocer la importancia de la formación de vesículas en la generación de especies volátiles de Cd realizaron los siguientes experimentos en modo baño: preparación de las vesículas de DDAB sonicando la disolución y adición posterior de Cd y NaBH<sub>4</sub>, y preparación de las vesículas

sonicando mientras se realiza la reacción de generación de vapor añadiendo Cd y  $\text{NaBH}_4$ . Observaron que los mejores resultados se obtienen si la formación de las vesículas se realiza durante la reacción de generación de vapor. Para confirmar el efecto de las vesículas en la generación de vapor separaron las vesículas del resto de la disolución mediante ultrafiltración y midieron el contenido de Cd en las mismas. Si la generación de vapor y la formación de las vesículas se llevaba a cabo de forma simultánea el 50% del Cd quedaba retenido en las vesículas, pero cuando se realiza la preparación de las vesículas y se añaden posteriormente los reactivos la mayor parte del Cd se recoge en el ultrafiltrado, es decir que se queda fuera.

Lo que ocurre en el medio de reacción cuando se trata de metales nobles y de transición no se conoce con certeza pero existen varias teorías:

T. Matousek y col.<sup>11</sup> proponen que siendo las especies volátiles partículas cuando interaccionan con el surfactante se vuelven más hidrofóbicas. Estas partículas hidrofóbicas se unen a las burbujas de hidrógeno que se forman debido a la descomposición del reductor y salen de la disolución.

Para Y. L. Feng y col.<sup>12</sup> el efecto del surfactante Triton-X100 en el mecanismo de la reacción no es claro; consideran que el Triton X-100 en presencia del agente antiespumante B que es una mezcla de detergentes iónicos podría interaccionar con los intermedios de los vapores generados de Rh, o servir para reducir la tensión superficial y promover la liberación de las especies volátiles. Estos autores probaron también varios agentes complejantes, entre ellos el DDTC, pero no observaron incrementos en las señales de Rh.

En generación de vapor a partir de disoluciones de metales se utilizaron principalmente dos surfactantes: el Triton X-100 y el CTAB. El Triton X-100 en

combinación con el agente antiespumante B fue utilizado para mejorar el rendimiento de la reacción de generación de vapor en concentraciones inferiores<sup>11,13,14</sup> y superiores<sup>12</sup> a la concentración micelar crítica.

H. Sun, R. Suo y Y. Lu<sup>15</sup> (2002) determinaron Zn mediante Espectroscopia de Fluorescencia atómica y generación de vapor. La generación de vapor se llevó a cabo haciendo circular la muestra, el gas portador y el reductor hasta el tubo de mezcla y del tubo de mezcla al separador gas-líquido.

Para conseguir las condiciones óptimas para la generación de las especies volátiles emplearon: una concentración de HCl en la muestra de 0,35 mol/L, una concentración de  $\text{KBH}_4$  de 20 g/L, una concentración de CTAB de  $2.5 \cdot 10^{-5}$  mol/L, una concentración de Ni de 0,8 mg/L y un flujo de gas portador de 300 mL/min.

Estudiaron la capacidad de un surfactante catiónico (CTAB: bromuro de cetiltrimetil amonio) y de dos surfactantes aniónicos (SLS: lauril sulfato de sodio y SDBS: sulfonato de dodecil benceno sódico), para incrementar la sensibilidad en la determinación de Zn. El surfactante CTAB fue el que provocó un mayor incremento de la intensidad de fluorescencia. Observaron que la señal de Zn aumenta cuando se incrementa la concentración de CTAB, pero escogieron una concentración de CTAB de  $2.5 \cdot 10^{-5}$  mol/L porque una concentración de surfactante demasiado alta producía demasiada espuma. El uso de CTAB mejoró el LOD para el Zn de 3,9 ng/L (en medio acuoso) a 1,8 ng/L e incrementó la precisión ( $\text{RSD}_{\text{aq}} = 2,3\%$ ,  $\text{RSD}_{\text{CTAB}} = 1,6\%$ ). Otra ventaja del uso de CTAB fue que disminuyó las interferencias de Ag, As, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Ge, Hg, Mg, Pb, Se, Sn y Fe.

Estudiaron el efecto de la temperatura en un rango de 10 a 70°C. Cuando la reacción se llevó a cabo en un medio que contiene CTAB las señales se incrementaron de forma drástica con la temperatura. Además evaluaron el efecto de la introducción de metales de transición en el medio de reacción. La presencia de

elementos de transición, especialmente Co y Ni mejoró la reacción de generación de vapor para el Zn. La reacción entre  $\text{NaBH}_4$  e iones de Co u Ni producen boruros metálicos, también denominados *catalizador marrón*, que promueve una alta actividad catalítica en las reacciones de hidrogenación.

T. Matousek y col.<sup>11</sup> utilizaron ICP-OES y AAS para determinar plata mediante generación de vapor por reacción con  $\text{NaBH}_4$ . Optimizaron la acidez de las muestras, la concentración de reductor y los flujos de muestra y reductor. Añadieron 20 mg/L de surfactante Triton X-100 a la muestra y realizaron una dilución 1:7500 del agente antiespumante B en la disolución del reductor. El uso del surfactante incrementa la sensibilidad 4 veces. El Triton X-100 es un surfactante no iónico. Estos autores<sup>11</sup> consideran que el incremento de la sensibilidad no puede ser razonado mediante el uso de un medio organizado, porque la concentración óptima de surfactante fue de  $1,7 \times 10^{-5}$  M que es más de un orden de magnitud inferior a la concentración micelar crítica que sería  $2,2 - 2,4 \times 10^{-4}$  M. Lo mismo ocurre en el caso del CTAB cuya concentración micelar crítica  $\text{CMC}_{\text{CTAB}} = 0,9 \times 10^{-3}$  M se encuentra por encima de la concentración óptima de surfactante utilizada por H. Sun y col. que fue de  $2,5 \times 10^{-5}$  M.

Sin embargo, Y. L. Feng y col.<sup>12</sup> generaron especies volátiles de Pt, Co, Ag, Cu, Rh, Pd, Au, Ni, Ir Ti, Mn Cd, Pb y Sn por reacción con  $\text{NaBH}_4$  y utilizaron concentraciones del surfactante Triton X-100 añadido a la muestra y el portador del 0,005%-0,02% (m/v) y del agente antiespumante B añadido en una concentración de 0,01% (m/v) a la disolución de reductor. Triton X-100 es un surfactante no iónico y el agente antiespumante B es una mezcla de detergentes no iónicos. La concentración micelar crítica del Triton X-100 se halla entre  $2,2 - 2,4 \times 10^{-4}$  M que se corresponde con un 0,0125 % (m/v) y se encuentra por encima de la CMC.

## **2.4 Líquidos iónicos a temperatura ambiente.**

Los líquidos iónicos son flúidos consistentes en la combinación de cationes orgánicos y aniones que pueden ser líquidos a temperatura ambiente. Los líquidos iónicos más estudiados contienen los siguientes cationes 1-alkil-3-metilimidazolio, N-alkilpiridinio, tetraalkilammonio o tetraalkilfosfonio. Los aniones más comunes pueden ser orgánicos o inorgánicos e incluyen hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, trifluorometilsulfonato, bis-trifluorometil sulfonilamida, trifluoroetanoato, acetato, nitrato y haluros.

Las propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos dependen de la naturaleza y tamaño tanto del anión como del catión que los constituyen. Algunas propiedades que los caracterizan son las siguientes: baja presión de vapor, buena estabilidad térmica, viscosidad variable, son miscibles en agua y disolventes orgánicos y funcionan bien como extractantes de compuestos orgánicos e iones metálicos. En química analítica el empleo de los líquidos iónicos se puede dividir en cuatro áreas principales: *preparación de muestra* (extracción líquido-líquido, microextracción en fase sólida y microextracción en fase líquida),  *cromatografía y electroforesis capilar y detección* (en sensores, espectroscopía de masas MALDI-MS y en espectroscopia Vis/IR cercano)<sup>16</sup>.

En los últimos años han aparecido varios estudios en la bibliografía donde se emplean los líquidos iónicos para generar vapores. El mecanismo de reacción de los líquidos iónicos en la generación de vapor podría estar relacionado con las interacciones entre el líquido iónico y el metal en disolución. C. Zang y col <sup>17</sup> estudiaron las posibles interacciones de los líquidos iónicos y el Au empleando espectrofotometría UV-VIS. De este estudio se dedujo que el Au interacciona con el catión y la interacción es superior con los aniones de menor masa que con los aniones más voluminosos, ya que dificultan las interacciones electrostáticas entre

el anión y las especies de Au. Por otro lado, parece que el Br<sup>-</sup> podría interactuar con el ion [Au Cl<sub>4-n</sub> OH<sub>n</sub>]<sup>-</sup> formando un anión mixto mediante la substitución de los Cl<sup>-</sup> por Br<sup>-</sup>. El bromuro de 1-butil-3-metil imidazol es el líquido iónico que proporciona el mejor límite de detección de (1,9 µg/L) y una precisión de 3,1 %.

C. Zhang y col.<sup>18</sup> determinaron Cu, Au y Ag. mediante generación de vapor y fluorescencia atómica. Optimizaron las siguientes variables: la concentración de [N bupy][BF<sub>4</sub>] entre 0 y 5 mg/L, siendo las concentraciones óptimas de 2,5 mg/mL para Cu (II), entre 2,5 y 3,5 mg/mL para Ag (I) y 2,5 mg/mL para Au (III); la concentración de KBH<sub>4</sub>, obteniendo mejores valores para los tres elementos emplearon concentraciones en torno a 15 g/L; la concentración y el tipo de ácido obteniendo, siendo HNO<sub>3</sub> 0,3 M, de HNO<sub>3</sub> 0,5 M y de HCl 0,8 M la acidez óptima para Cu, Ag y Au, respectivamente; también optimizaron el flujo de gas portador siendo los flujos óptimos: para el Cu 300 mL/min, para la Ag 250 mL/min y para el Au 500 mL/min. Los límites de detección obtenidos fueron 19, 15 y 6,3 µg/L para Cu, Ag y Au respectivamente.

Estos mismos autores determinaron Ni mediante generación de vapor y fluorescencia atómica. Emplearon bromuro de N-butil piridinio 25 mmol/L y dietilditiocarbamato sódico 0,02 % (m/v) como modificadores del medio de reacción en la generación de las especies volátiles. Optimizaron las siguientes variables: la concentración de KBH<sub>4</sub>, obteniendo mejores valores para los tres elementos cuando emplearon concentraciones en torno a 10 g/L; la concentración de HCl que fue 0,16 mol/L; el flujo de Ar portador óptimo: 450 mL/min. El procedimiento tolera concentraciones de interferente de: 20 mg/L de Zn<sup>2+</sup>, 10 mg/L de Fe<sup>3+</sup>, 5 mg/L de Co<sup>2+</sup> y Se (IV), 2 mg/L de Cd<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, As (III) y Sb (III) y 1 mg/L of Cu<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup>. El límite de detección fue de 0,65 µg/L, el mejor obtenido hasta el momento para este elemento, y la precisión fue de un 3,4 %.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 MATERIALES Y MÉTODOS**

##### **3.1.1 Aparatos**

Se encuentran recogidos en la página 66 del capítulo 2.

##### **3.1.2 Material**

Se encuentran recogidos en la página 67 del capítulo 2.

##### **3.1.3 Reactivos**

Aparecen recogidos en la página 68 capítulo 2.

##### **3.1.4 Procedimiento experimental**

###### **3.1.4.1 Condiciones de medida en ICP-OES**

Las condiciones de trabajo del ICP-OES, se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de medida en el ICP-OES

$\lambda_{\text{Ag}}(\text{nm})$	Ag 328,068
$\lambda_{\text{Au}}(\text{nm})$	Au 242,795
$\lambda_{\text{Cd}}(\text{nm})$	Cd 214,440
$\lambda_{\text{Cu}}(\text{nm})$	Cu 324,752
$\lambda_{\text{Ni}}(\text{nm})$	Ni 231,604
$\lambda_{\text{Sn}}(\text{nm})$	Sn 189,927
$\lambda_{\text{Zn}}(\text{nm})$	Zn 213,857
Potencia de RF del ICP (W)	1300
Flujo de Argon del Plasma (L/min)	15
Flujo de Argon de arrastre (L/min)	0,7
Flujo auxiliar de Argon (L/min)	0,5
Altura de la antorcha (mm)	15
Modo de medida	Axial
Flujo de gas de purga	Normal
Tamaño de rendija	Normal
Retraso en la lectura (s)	40
Réplicas	5
Tiempo de integración (s)	Auto

Los datos de intensidad en las medidas obtenidos se exportan a una hoja de cálculo de Microsoft Excel para su posterior tratamiento.

### 3.1.4.2 Nebulización convencional

Para analizar los patrones mediante nebulización convencional, se utilizó una cámara ciclónica con un *nebulizador Gem Cone (Perkin Elmer, Norwalk, USA)* como sistema de introducción de muestra al ICP.

La muestra es impulsada por una bomba peristáltica (Perkin Elmer) circulando a un flujo de 1,5 mL/min, hasta que llega al nebulizador Gem Cone en la cámara ciclónica. Después, parte de la misma en forma de spray es arrastrada por una

corriente de Ar con un flujo de 0,8 L/min hasta el plasma, en donde se produce la atomización y posterior detección de los analitos.

### **3.1.4.3 Sistema de generación de vapor de salida forzada**

En segundo lugar, las medidas realizando la generación del vapor se llevaron a cabo utilizando un *separador de salida forzada*. Para ello, se preparan los mismos patrones que para el caso anterior (nebulización convencional), junto con una disolución de borohidruro sódico 2,24 % (m/v) estabilizada con NaOH 0,4 % (m/v). Una bomba peristáltica Óptima (Perkin Elmer) impulsa con un flujo de 1,5 mL/min tanto al reductor como a los reactivos, de tal forma que llegan hasta un bucle de reacción (100 $\mu$ L) en donde se mezclan, generando así especies metálicas volátiles excepto cuando se utilizó ortofenantrolina que se incrementaron los flujos hasta 2 mL/min. La mezcla pasa a un separador gas-líquido y una corriente de Ar de 0,7 L/min es la encargada de arrastrar los vapores generados hasta el plasma. La fracción final que permanece en el separador es desechada, con un flujo de 7,7 ml/min.

## **3.2 RESULTADOS**

### **3.2.1 Experimentos preliminares**

Se estudió la influencia de distintos aditivos en el medio de reacción sobre la generación de especies volátiles de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn. El sistema de generación de vapor utilizado incluía un separador gas-líquido de salida forzada. Se realizaron experimentos con varios compuestos:

a. Dos agentes complejantes: 8-hidroxiquinoleína, dietilditiocarbamato de sodio (DDTC) y ortofenantrolina ( figura 1).

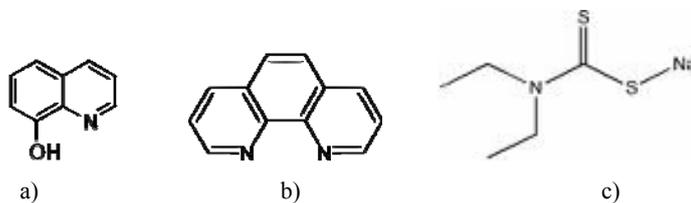


Fig 1: Agentes complejantes: a) 8-hidroxiquinoleína, b) Ortofenantrolina, c) Dietilditiocarbamato Sódico.

b. Un ácido orgánico: el ácido cítrico (figura 2).

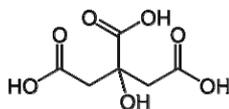
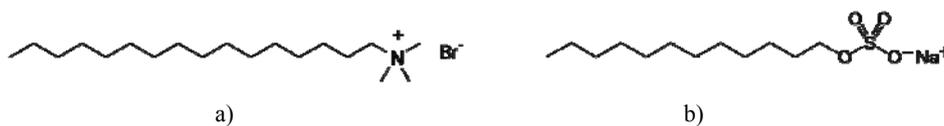


Fig 2: Ácido orgánico: ácido cítrico

c. Varios surfactantes con diferentes propiedades: un surfactante catiónico CTAB, tres surfactantes aniónicos: SLS, AOT y SDBS y un surfactante no iónico: Tritón X100 (figura 3)



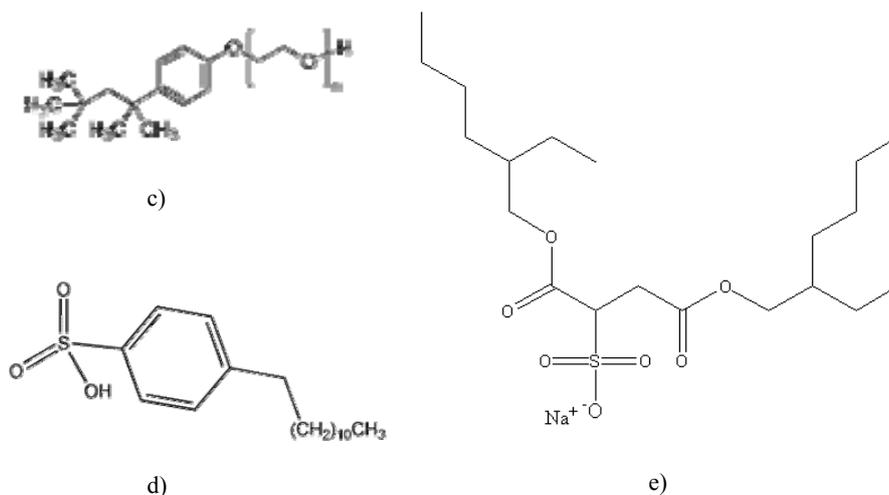


Fig 2: Surfactantes : a) CTAB, b) SLS, c) Tritón X100, d) SDBS y e) AOT.

d. Un líquido iónico a temperatura ambiente: el bromuro de 1-butil-3 metilimidazol (figura 4).

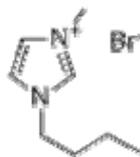


Fig 3: Líquido iónico a temperatura ambiente: bromuro de 1-butil-3 metilimidazol.

Los surfactantes se probaron en concentraciones: inferiores, superiores y próximas a la concentración micelar crítica. Se descartaron varios surfactantes porque no se conseguía generar especies volátiles además producían mucha espuma. De entre los compuestos utilizados sólo aquellos que contienen aminas favorecieron la generación de especies volátiles, estos compuesto son: DDTC, CTAB, ortofenantrolina y el: bromuro de 1-butil-3 metilimidazol. Se descartaron por tanto, el sulfonato de alquilbenceno sódico, Aerosol® OT y tritón X 100.

### 3.2.1 Optimización de los factores que afectan a la generación de las especies volátiles en presencia de los diferentes modificadores.

Los factores que afectan a la determinación de los diferentes elementos utilizando generación de vapor son: la concentración de reductor, el tipo de ácido y su concentración, la concentración de modificador, el flujo de Ar y los flujos de muestra y reductor (su valor y la relación entre ellos).

En todos los experimentos se utilizaron patrones que contenían 0,45 mg/L de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn de y 0,15 mg/L de Sn y blancos que contenían las misma concentraciones de ácido y modificador que los patrones. Tanto a los blancos como a los patrones se les añadió 1 mg/L de Co. Se llevó a cabo la optimización univariante de los diferentes parámetros. Para ello se obtuvieron los valores de intensidades corregidas con los blancos para cada elemento en las condiciones adecuadas.

#### 3.2.1.1 Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)

Como punto de partida se escogió una concentración de  $\text{HNO}_3$  de 0,4 M y una concentración de CTAB de  $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$ <sup>15</sup>.

**Optimización de la concentración de reductor.** Se estudió la variación de las intensidades corregidas de emisión de los diferentes elementos al utilizar concentraciones crecientes de reductor. Las concentraciones de  $\text{NaBH}_4$  utilizadas fueron 0,6 % (m/v), 1,2 % (m/v) y 2,24 % (m/v). El reductor fue estabilizado utilizando una concentración de NaOH del 0,4 % (m/v). Las intensidades normalizadas de los distintos elementos al modificar la concentración de reductor se encuentran recogidas en la figura 4.

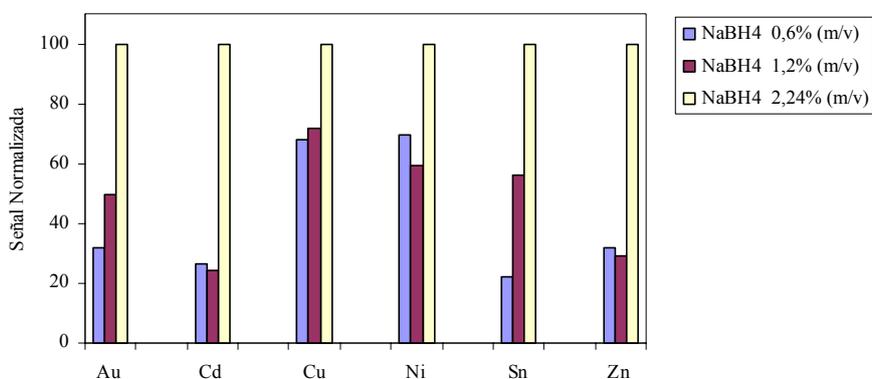


Fig. 4: Optimización de la concentración de reductor.

La concentración óptima de NaBH<sub>4</sub> fue la más alta: un 2,24% (m/v).

**Optimización del tipo de ácido y su concentración.** Posteriormente, se optimizó la concentración de ácido (habiendo escogido previamente una concentración de NaBH<sub>4</sub> del 2,24% (m/v)). Se utilizaron concentraciones de 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 y 0,7 M de HCl ó HNO<sub>3</sub>. Para todos los elementos se obtuvieron señales más intensas utilizando HNO<sub>3</sub> excepto para la Ag, por lo que se decidió utilizar HNO<sub>3</sub> para el resto de los experimentos. Las intensidades normalizadas de los distintos elementos al incrementar la concentración de HNO<sub>3</sub> de 0,3 a 0,7 M se muestran en la figura 5.

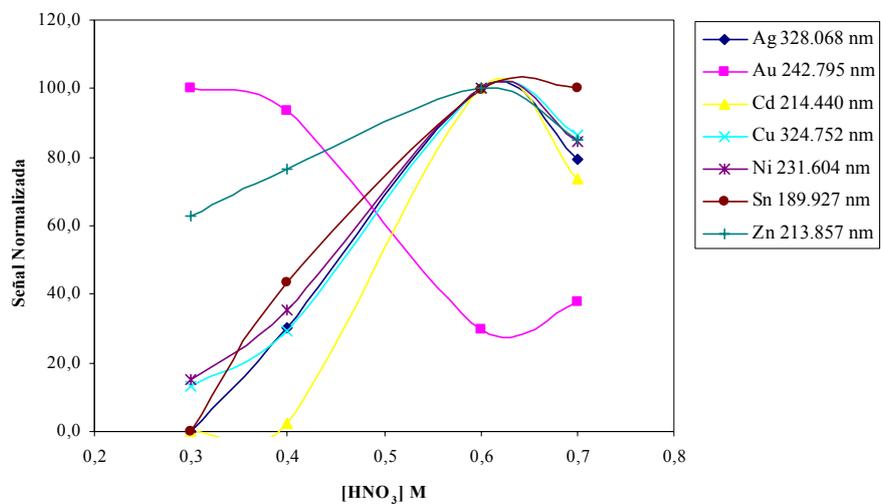


Fig. 5: Optimización de la concentración de ácido nítrico.

Todos los elementos excepto el Au presentaron la misma acidez óptima que fue 0,6 M de HNO<sub>3</sub>.

**Optimización de la concentración de CTAB.** Una vez fijadas las concentraciones de ácido y de reductor se optimizó la concentración de CTAB. Para ello se utilizaron las siguientes concentraciones de CTAB:  $1,25 \times 10^{-5}$  M,  $2,5 \times 10^{-5}$  M,  $5 \times 10^{-5}$  M,  $10 \times 10^{-5}$  M. En la figura 6 se muestran los resultados de la optimización del CTAB.

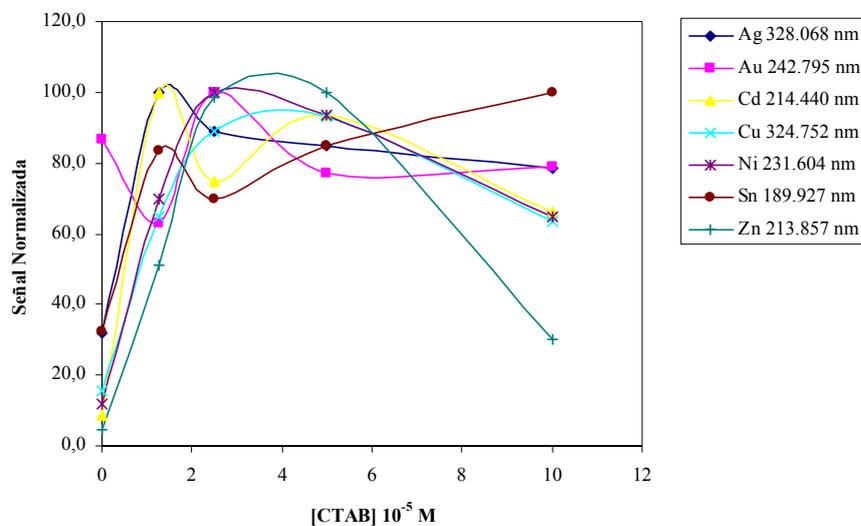


Fig. 6: Optimización de la concentración de CTAB.

Se escogió como concentración óptima de compromiso  $2,5 \times 10^{-5}$  M de CTAB.

**Optimización del flujo de Ar y la relación de flujos muestra-reductor.**

Finalmente se procedió a optimizar los parámetros físicos que podrían afectar la generación y liberación de las especies volátiles. Se optimizó primero el flujo de Ar. Los flujos empleados fueron: 0,6, 0,7, 0,8 y 0,9 mL/min. Los resultados se muestran en la figura 7.

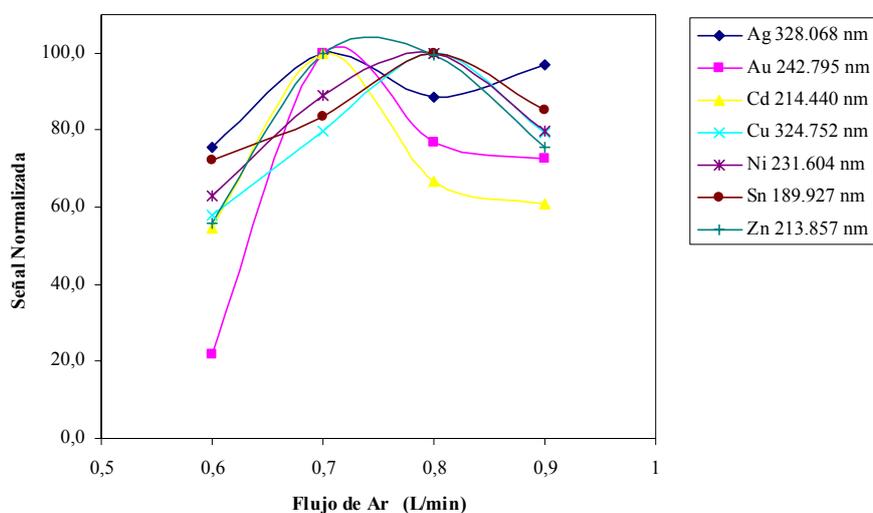


Fig. 7: Optimización del flujo de Ar.

Se obtuvo que el flujo de Ar óptimo de compromiso fue de 0,7 L/min. Este flujo es el óptimo para Ag, Au y Cd. El flujo óptimo de argón para el Zn se encontró entre 0,7 y 0,8 L/min y fue de 0,8 L/min para Cu, Sn y Ni.

También se estudió el efecto del incremento del flujo de muestra con respecto al flujo de reductor. Para ello se probaron dos relaciones muestra-reductor: 1:1 y 1,3: 1. Se utilizaron las siguientes combinaciones de tuberías rojo-rojo: rojo-rojo y rojo-rojo: azul-amarillo. Las tuberías rojo-rojo tienen un diámetro interno de 1,14 mm y las tuberías azul amarillo tienen un diámetro interno de 1,52 mm. Para todos los elementos se obtuvieron las señales más intensas utilizando el mismo flujo de muestra que de reductor.

**Condiciones óptimas.** Las condiciones óptimas para la generación de especies volátiles de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn utilizando borohidruro sódico como reductor y CTAB como modificador aparecen recogidas en la tabla 2.

*Tabla 2: Condiciones óptimas de compromiso para la determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn utilizando CTAB como modificador.*

[NaBH <sub>4</sub> ] (%)	2,24
Tipo de ácido	HNO <sub>3</sub>
[Ácido] (mol/L)	0,6
[CTAB] (mol/L)	2,5 x 10 <sup>-5</sup>
Flujo de Ar (L/min)	0,7
Relación de flujos: muestra: reductor	1:1
Flujos de muestra y reductor	1,5 mL/min

### **3.2.1.2 Ortofenantrolina**

Como punto de partida para la optimización se escogió una concentración de ortofenantrolina de 2 mg/L y una concentración de HNO<sub>3</sub> de 0,4 M.

**Optimización de la concentración de borohidruro sódico.** Se estudió la variación de las intensidades corregidas de emisión de los diferentes elementos al utilizar concentraciones crecientes de reductor. Las concentraciones de NaBH<sub>4</sub> utilizadas fueron 0,6 % (m/v), 1,2 % (m/v) y 2,24 % (m/v). El reductor fue estabilizado utilizando una concentración de NaOH del 0,4 % (m/v). Las intensidades normalizadas de los distintos elementos al modificar la concentración de reductor se encuentra recogidas en la figura 8. Se seleccionó una concentración de reductor de 2,24% (m/v).

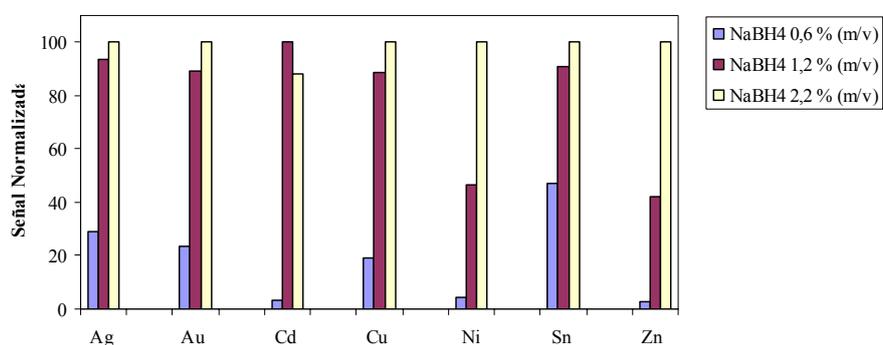


Fig 8: Optimización de la concentración de reductor.

**Optimización del tipo de ácido y su concentración.** Los patrones y blancos se prepararon utilizando 2 mg/L de ortofenantrolina y se añadieron concentraciones de HNO<sub>3</sub> o de HCl de 0,2 M, 0,3 M y 0,4 M, 0,5 M, 0,6M y 0,7M. Se obtuvieron señales más intensas utilizando HNO<sub>3</sub> para: Cd (1,4 veces), Cu (1,2 veces) y Ni (1,5 veces); fueron aproximadamente del mismo orden de magnitud para Zn y Au y fueron más intensas utilizando HCl para Ag (5,4 veces) y Sn (3 veces). Por ello se decidió utilizar HNO<sub>3</sub> ya que es el ácido que da mejores resultados para un mayor número de elementos. La optimización de la concentración de HNO<sub>3</sub> se muestra en la figura 9.

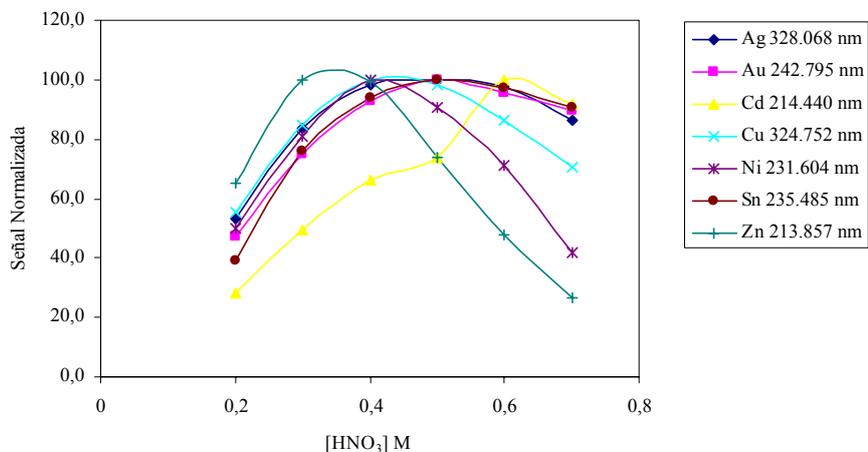


Fig. 9: Optimización de la concentración de HNO<sub>3</sub>.

Se escogió como acidez óptima 0,4 M HNO<sub>3</sub>. En presencia de ortofenantrolina en el medio de reacción el valor óptimo de concentración de HNO<sub>3</sub> es de 0,4 M para Ag, Au, Cu, Ni y Sn. Fueron el Cd y el Zn los que tuvieron valores de acidez óptima diferentes. Para el Zn la acidez óptima se encontró entre 0,3 y 0,4, mientras que para el Cd la acidez óptima fue 0,6 M.

**Optimización de la concentración de ortofenantrolina.** Una vez fijadas las concentraciones de ácido y de reductor se optimizó la concentración de ortofenantrolina; para ello se utilizaron las siguientes concentraciones: 0, 0,2, 0,5, 1, 2, 3,5, 5, 6,5 mg/L. En la figura 10 aparecen recogidos los resultados de la optimización de la ortofenantrolina.

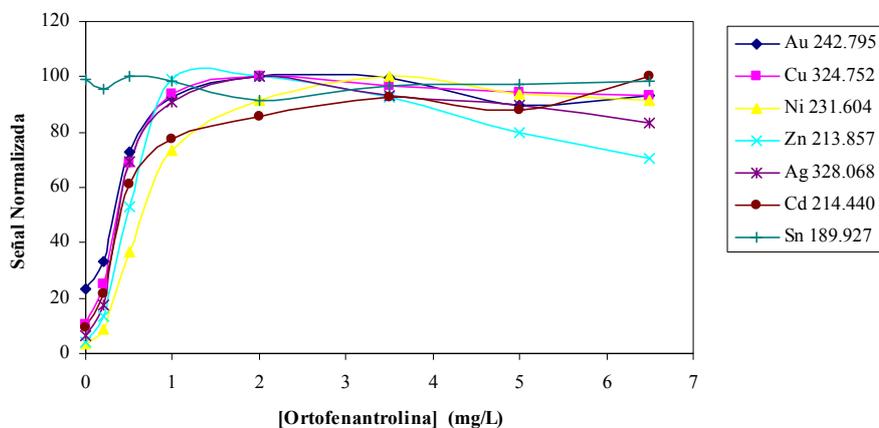


Fig 10 : Optimización de la concentración de ortofenantrolina.

Se escogió como concentración óptima de ortofenantrolina 3,5 mg/L.

**Optimización del flujo de Ar.** A continuación se optimizó el flujo de Ar . Los flujos utilizados fueron: 0,6, 0,7, 0,8 y 0,9 mL/min. Los resultados se muestran en la figura 11.

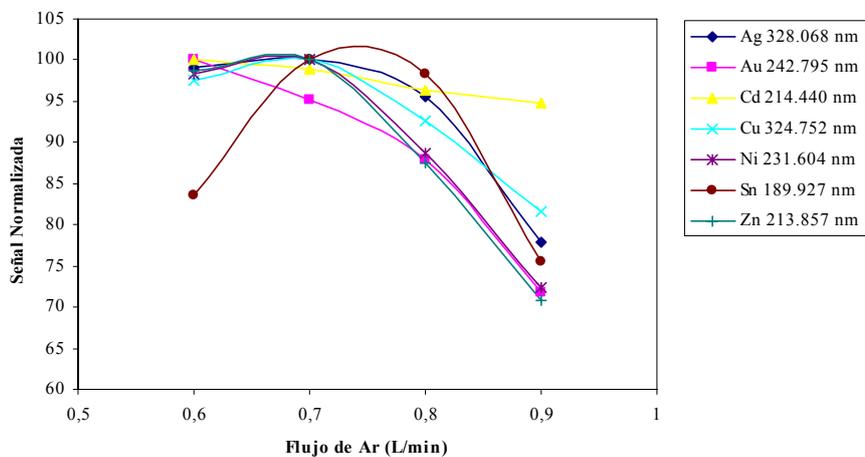


Fig. 11: Optimización del flujo de Ar.

Se obtuvo que el flujo de Ar óptimo fue de 0,7 L/min.

**Relación de flujos muestra-reductor. Flujos de muestra y reductor.**

También se estudió el efecto del incremento del flujo de muestra con respecto al flujo de reductor. Para ello se probaron dos relaciones muestra-reductor: 1:1 y 1,5:1. Se utilizaron las siguientes combinaciones de tuberías rojo-rojo: rojo-rojo y negro-negro: rojo-rojo. Las tuberías rojo-rojo tienen un diámetro interno de 1,14 mm y las tuberías negro-negro tienen un diámetro interno de 0,76 mm. Para todos se obtuvieron señales más intensas utilizando el mismo flujo de muestra que de reductor excepto para el Sn y para el Au cuyas señales fueron del mismo orden de magnitud. El uso del mismo flujo de muestra que de reductor es especialmente importante en el caso del Ni y del Zn ya que se obtienen señales hasta 4 y 8 veces más intensas.

Cuando la concentración de ácido superior a 0,5 M no resulta posible utilizar flujos de muestra y reductor superiores a 1,5 mL/min porque el plasma se vuelve muy inestable. Sin embargo, si la concentración de ácido no es demasiado alta se puede incrementar la sensibilidad subiendo los flujos. Por ello, en el caso de la ortofenantrolina también se optimizó el flujo de muestra-reductor. Se realizaron experimentos utilizando los siguientes flujos: 1,5 mL/min, 1,75 mL/min, 2 mL/min y 2,25 mL/min (figura 12).

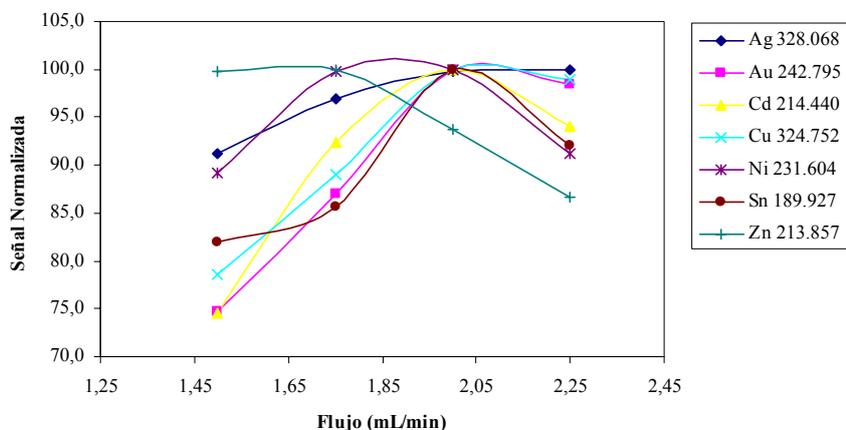


Fig. 12: Optimización de los flujos de muestra y reductor.

El flujo óptimo fue 2 mL/min.

**Condiciones óptimas.** Las condiciones óptimas para la generación de especies volátiles de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn utilizando borohidruro sódico como reductor y ortofenantrolina como modificador aparecen recogidas en la tabla 3.

Tabla 3: Condiciones óptimas de compromiso para la determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn utilizando ortofenantrolina como modificador.

[NaBH <sub>4</sub> ] (%)	2,24
Tipo de ácido	HNO <sub>3</sub>
[Ácido] (mol/L)	0,4
[ortofenantrolina] (mg/L)	3,5
Flujo de Ar (L/min)	0,7
Relación de flujos: muestra: reductor	1:1
Flujos de muestra y reductor	2 mL/min

### 3.2.1.3 Dietilditiocarbamato sódico (DDTC)

Se escogió como punto de partida con una concentración de DDTC del 0,01% (m/v) y una concentración de HNO<sub>3</sub> de 0,4 M.

**Optimización de la concentración de borohidruro sódico.** Se estudió la variación de las intensidades corregidas de los diferentes elementos al utilizar concentraciones crecientes de reductor. Las concentraciones de NaBH<sub>4</sub> utilizadas fueron 0,6 % (m/v), 1,2 % (m/v) y 2,24 % (m/v). El reductor fue estabilizado utilizando una concentración de NaOH del 0,4 % (m/v). Las intensidades normalizadas de los distintos elementos al modificar la concentración de reductor se encuentran recogidas en la figura 13.

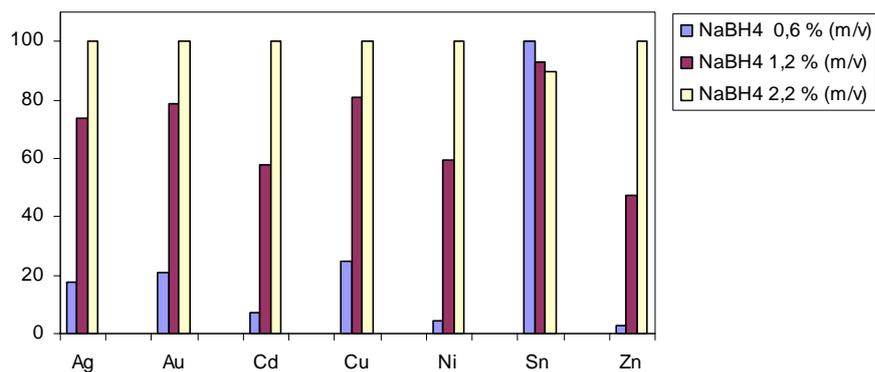


Fig. 13: Optimización de la concentración de reductor.

Como se puede observar en la figura 13, salvo en el caso del Sn, se obtuvieron señales más intensas para todos los elementos utilizando el reductor más concentrado 2,24 % (m/v). Por ello, fue una concentración de reductor del 2,24 % (m/v) la que se escogió para continuar con la optimización.

**Optimización del tipo de ácido y su concentración.** Los patrones y blancos se prepararon utilizando DDTC 0,01 % (m/v) y se añadieron concentraciones de HNO<sub>3</sub> o de HCl de 0,2 M, 0,3 M y 0,4 M, 0,5 M, 0,6M y 0,7M. Se obtuvieron señales más intensas utilizando HNO<sub>3</sub> para: Au (1,2 veces), Cd (1,9 veces) y Ni (2,2 veces); Zn (1,8 veces) y Sn (9 veces); fueron aproximadamente del mismo orden de magnitud para el Cu, y más intensas utilizando HCl para Ag (4,8 veces). Por ello se decidió utilizar HNO<sub>3</sub> ya que es el ácido que da mejores resultados para un mayor número de elementos. La optimización de la concentración de HNO<sub>3</sub> se muestra en la figura 14.

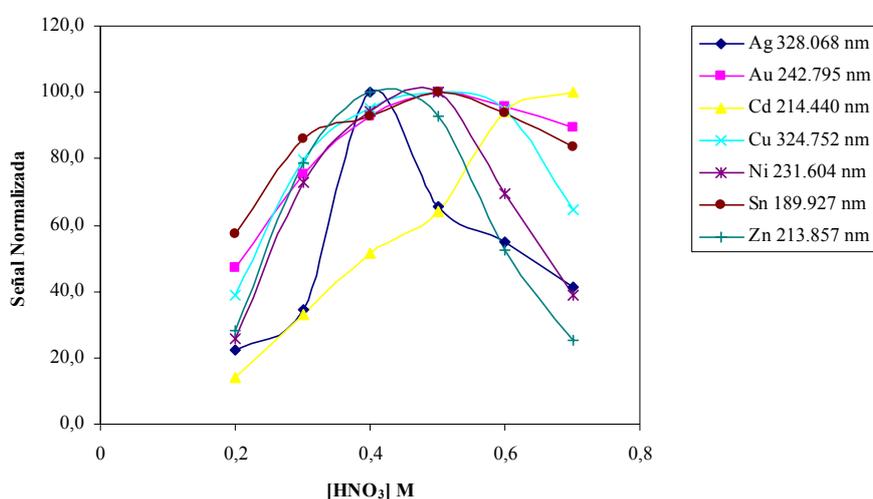


Fig. 14: Optimización de la concentración de HNO<sub>3</sub>.

Se escogió como acidez óptima HNO<sub>3</sub> 0,5 M, cuando se utiliza DDTC como modificador de la reacción.

**Optimización de la concentración de DDTC.** Una vez fijadas la acidez en  $\text{HNO}_3$  0,5M y la concentración de reductor en un 2,24% (m/v) se optimizó la concentración de DDTC; para ello se utilizaron las siguientes concentraciones: 0, 0,001, 0,005, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 y 0,05 % (m/v). En la figura 15 aparecen recogidos los resultados de la optimización del DDTC.

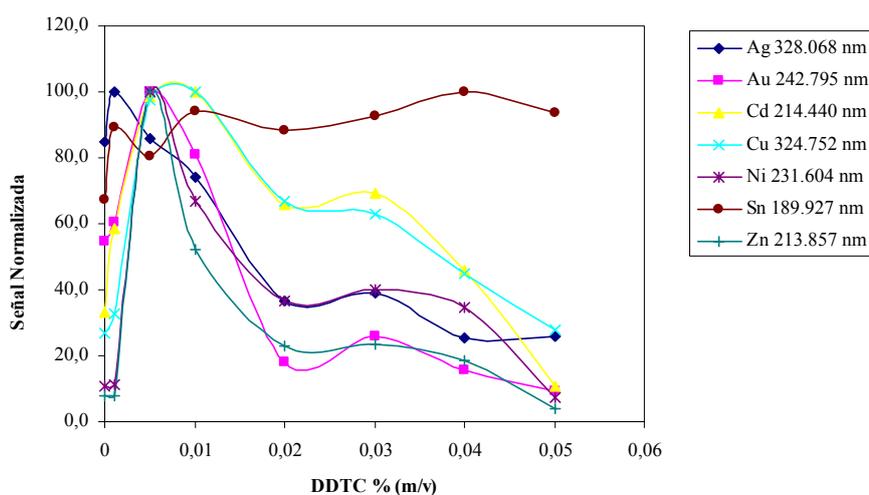


Fig 15: Optimización de la concentración de DDTC.

La concentración de DDTC escogida fue de un 0,005 % (m/v).

**Optimización del flujo de Ar.** Se optimizó el flujo de Ar . Los flujos utilizados fueron: 0,6, 0,7, 0,8 y 0,9 mL/min. Los resultados se muestran en la figura 16.

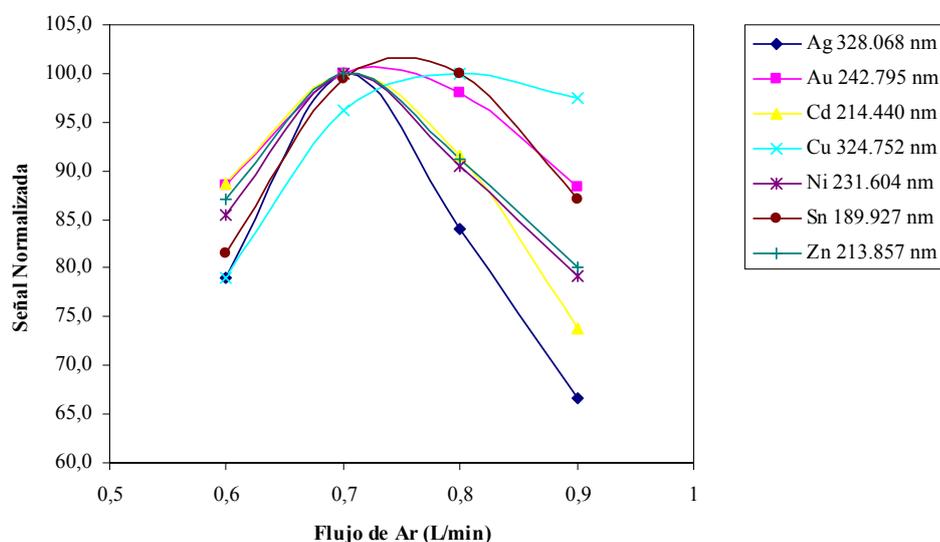


Fig. 16: Optimización del flujo de Ar.

Se obtuvo que el flujo de Ar óptimo fue de 0,7 L/min.

**Relación de flujos muestra-reductor. Flujos de muestra y reductor.**

También se estudió el efecto del incremento del flujo de muestra con respecto al flujo de reductor. Para ello se probaron dos relaciones muestra-reductor: 1:1 y 1,5:1. Para todos los elementos se obtuvieron las mismas señales utilizando un flujo mayor de muestra que de reductor que utilizando el mismo flujo de muestra que de reductor. Por ello se optó por seguir utilizando una relación de flujos 1:1.

**Condiciones óptimas.** Las condiciones óptimas para la generación de especies volátiles de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn utilizando borohidruro sódico como reductor y ortofenantrolina como modificador aparecen recogidas en la tabla 3.

*Tabla 4: Condiciones óptimas de compromiso para la determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn utilizando DDTC como modificador.*

[NaBH <sub>4</sub> ] (%)	2,24
Tipo de ácido	HNO <sub>3</sub>
[Ácido] (mol/L)	0,5
[DDTC] (%)	0,005
Flujo de Ar (L/min)	0,7
Relación de flujos: muestra: reductor	1:1
Flujos de muestra y reductor	1,5 mL/min

#### **2.2.1.4 Bromuro de 1-butil-3 metilimidazol + CTAB**

El siguiente modificador estudiado que permitió generar especies volátiles fue un líquido iónico a temperatura ambiente: el bromuro de 1-butil-3 metilimidazol. Utilizando este modificador se obtienen señales mucho menos intensas que cuando se utilizan agentes complejantes o CTAB.

Zhang y col<sup>17</sup> optimizaron las condiciones para la determinación de Ni utilizando bromuro de 1-butil-3 metilimidazol y DDTC. Consiguieron mejorar el rendimiento de la generación de especies volátiles de Ni mediante el efecto conjunto de los dos modificadores, un líquido iónico y un agente complejante. Por ello, se decidió escoger una concentración de líquido iónico acorde con las utilizadas por Zhang y col.<sup>17 19</sup> que fueron 15-25 mmol/L en la determinación de Ni y Au y combinarla con la concentración óptima de 8-hidroxiquinoleína 38 mg/L, DDTC 0,0005 %(m/v), de ortofenantrolina 2 mg/L y de CTAB  $2,5 \times 10^{-5}$  mol /L. Los blancos y los patrones utilizados contenían HCl o HNO<sub>3</sub> y sus concentraciones fueron 0,15 o 0,5 M. Las tablas 5-8 muestran las intensidades corregidas correspondientes a las líneas más sensibles de Au, Ag, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn para las dos concentraciones de ácido y los distintos aditivos. Todas las disoluciones contenían una concentración de líquido iónico de 20 mmol/L.

Tabla 5 : Intensidades de emisión corregidas de Ag y Au al mezclar el líquido iónico con otro modificador.

	Ag 328.068 nm		Au 242.795 nm	
	0,15 M	0,5 M	0,15 M	0,5 M
HNO <sub>3</sub>	133,0	344,8	639,3	961,8
8HQ-HNO <sub>3</sub>	1060,0	295,2	847,1	904,3
DDTC-HNO <sub>3</sub>	2812,4	100,0	738,2	462,6
Ofen-HNO <sub>3</sub>	248,3	17,4	626,1	488,0
CTAB-HNO <sub>3</sub>	2330,5	5047,2	1872,0	<b>2545,1</b>
HCl	1565,7	2587,0	755,8	909,5
8HQ-HCl	1901,3	2664,0	665,1	826,8
DDTC-HCl	3273,9	1356,8	892,3	343,1
Ofen-HCl	1830,2	2120,1	507,9	397,3
CTAB-HCl	5123,1	<b>12962,9</b>	1847,4	<b>2298,9</b>

Tabla 6 : Intensidades de emisión corregidas de Cd y Cu al mezclar el líquido iónico con otro modificador.

	Cd 214.440 nm		Cu 324.752 nm	
	0,15 M	0,5 M	0,15 M	0,5 M
HNO <sub>3</sub>	1593,1	9509,8	5606,7	7563,5
8HQ-HNO <sub>3</sub>	3759,9	<b>11382,2</b>	5684,3	7060,3
DDTC-HNO <sub>3</sub>	7594,2	973,2	3822,1	5033,9
Ofen-HNO <sub>3</sub>	2579,0	<b>11585,7</b>	5853,9	5023,8
CTAB-HNO <sub>3</sub>	4891,7	<b>17361,6</b>	<b>14951,7</b>	<b>17535,3</b>
HCl	1291,7	2057,9	5973,8	6382,0
8HQ-HCl	1043,6	2605,8	4483,9	5589,6
DDTC-HCl	1209,3	1169,6	2313,2	1378,3
Ofen-HCl	1510,9	1434,1	5678,7	4294,9
CTAB-HCl	3735,8	4253,9	<b>14927,6</b>	<b>16370,5</b>

*Tabla 7 : Intensidades de emisión corregidas de Ni y Sn al mezclar el líquido iónico con otro modificador.*

	Ni 231.604 nm		Sn 189.927nm		
	0,15 M	0,5 M	0,15 M	0,5 M	
HNO <sub>3</sub>	748,8	867,0	HNO <sub>3</sub>	524,6	3142,6
8HQ-HNO <sub>3</sub>	815,7	1212,1	8HQ-HNO <sub>3</sub>	1400,6	3142,3
DDTC-HNO <sub>3</sub>	805,9	607,1	DDTC-HNO <sub>3</sub>	3030,5	2090,0
Ofen-HNO <sub>3</sub>	1035,3	1263,5	Ofen-HNO <sub>3</sub>	1040,6	3333,3
CTAB-HNO <sub>3</sub>	<b>2027,3</b>	<b>2740,1</b>	CTAB-HNO <sub>3</sub>	422,2	<b>3619,0</b>
HCl	838,5	627,8	HCl	12,9	2552,3
8HQ-HCl	591,9	655,1	8HQ-HCl	516,3	2700,2
DDTC-HCl	355,0	276,5	DDTC-HCl	1149,1	1546,8
Ofen-HCl	954,0	595,4	Ofen-HCl	1250,5	2910,1
CTAB-HCl	<b>2334,4</b>	1552,1	CTAB-HCl	76,1	2466,7

*Tabla 8. Intensidades de emisión corregidas de Zn al mezclar el líquido iónico con otro modificador.*

	Zn 231.852 nm	
	0,15 M	0,5 M
HNO <sub>3</sub>	1112,2	552,9
8HQ-HNO <sub>3</sub>	846,8	942,7
DDTC-HNO <sub>3</sub>	685,3	1259,2
Ofen-HNO <sub>3</sub>	1671,2	573,7
CTAB-HNO <sub>3</sub>	<b>2904,1</b>	1772,7
HCl	1146,9	1172,7
8HQ-HCl	783,8	1580,0
DDTC-HCl	1315,0	582,8
Ofen-HCl	1588,3	1313,9
CTAB-HCl	<b>3074,3</b>	<b>2769,9</b>

Como se puede observar en las tablas 5-8 no se produce un efecto combinado del líquido iónico con la mayoría de los agentes complejantes pero sí que parece que mejora la sensibilidad de las determinaciones cuando se utiliza CTAB. En el caso del Au, Cd, Ni y Sn se obtienen mejores señales utilizando HNO<sub>3</sub>, por ello se decidió continuar la optimización de los siguientes factores.

**Optimización de la concentración de borohidruro sódico.** Se estudió la variación de las intensidades corregidas de los diferentes elementos al utilizar concentraciones crecientes de reductor. Las concentraciones de NaBH<sub>4</sub> utilizadas fueron 0,75 % (m/v), 1 % (m/v), 1,25% (m/v), 2 % (m/v) y 2,25 % (m/v). El reductor fue estabilizado utilizando una concentración de NaOH del 0,4 % (m/v). Las intensidades normalizadas de los distintos elementos al modificar la concentración de reductor se encuentran recogidas en la figura 17.

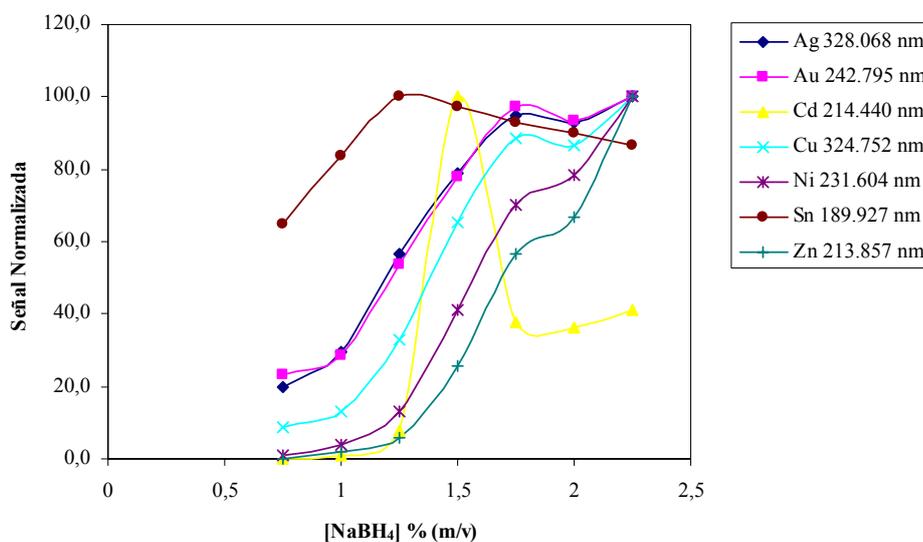


Fig. 17: Optimización de la concentración de reductor

Se escogió como concentración óptima de reductor 2,25 % (m/v).

**Optimización de la concentración de HNO<sub>3</sub>.** Los patrones y blancos se prepararon utilizando CTAB  $2,5 \times 10^{-5}$  M y una concentración de líquido iónico de 20 mmol/L, y concentraciones 0,2 M, 0,3 M y 0,4 M, 0,5 M, 0,6M y 0,7M de HNO<sub>3</sub>. La optimización de la concentración de HNO<sub>3</sub> se muestra en la figura 18.

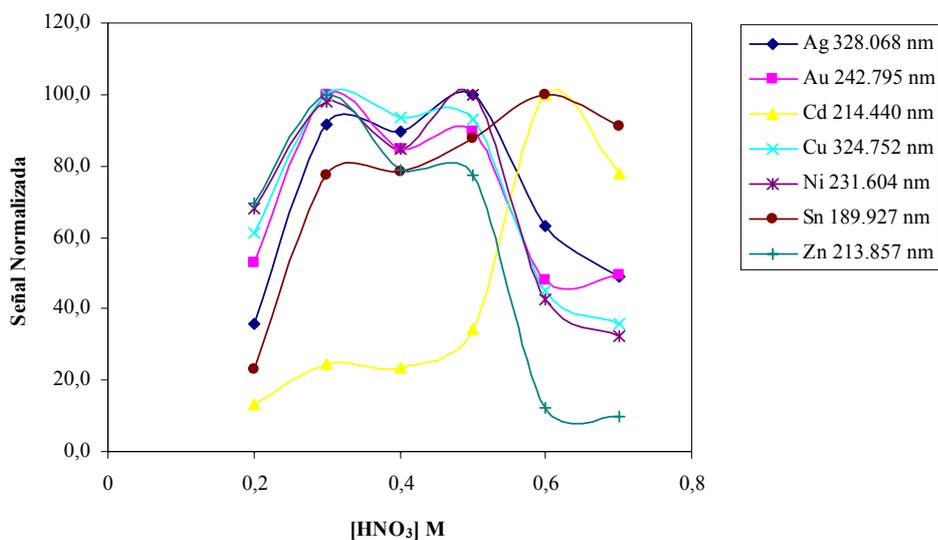


Fig. 18 : Optimización de la concentración de ácido nítrico.

**Optimización de la concentración de CTAB.** Una vez fijadas las concentraciones de ácido y de reductor se procedió a optimizar la concentración de CTAB, para ello se utilizaron las siguientes concentraciones de CTAB:  $0,75 \times 10^{-5}$  M,  $1,5 \times 10^{-5}$  M,  $2,5 \times 10^{-5}$  M,  $5 \times 10^{-5}$  M,  $10 \times 10^{-5}$  M. En la figura 19 se muestran los resultados de la optimización del CTAB.

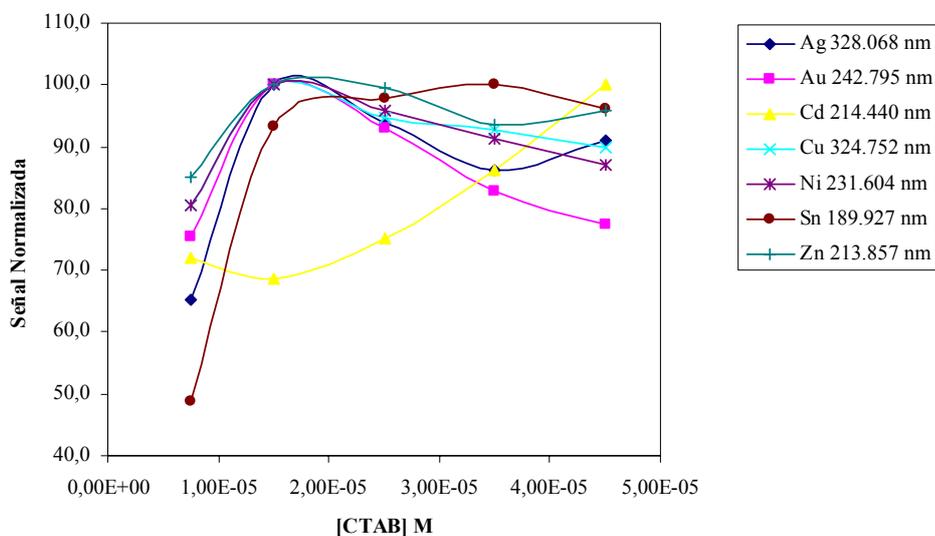


Fig 19: Optimización de la concentración de CTAB

Se escogió como concentración óptima de CTAB  $1,25 \times 10^{-5}$  M.

**Optimización de la concentración de LI.** Se evaluó la concentración de líquido iónico más adecuada para la determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Zn y Sn utilizando las siguientes concentraciones de bromuro de 1-butil-3 metilimidazol : 0, 12,5, 18,5, 25, 37,5 y 50 mmol/L. En las figuras 20 y 21 se muestran la optimización de la concentración de líquido iónico. En la figura 20 se muestra la variación de las intensidades normalizadas de Ag, Au y Sn, para estos elementos no parece que al añadir el LI aumenten las señales con respecto a cuando se utiliza sólo el surfactante. Sin embargo, para Cu, Ni, Cd y Zn si que existe un efecto combinado al utilizar los dos modificadores este efecto se muestra en la figura 21.

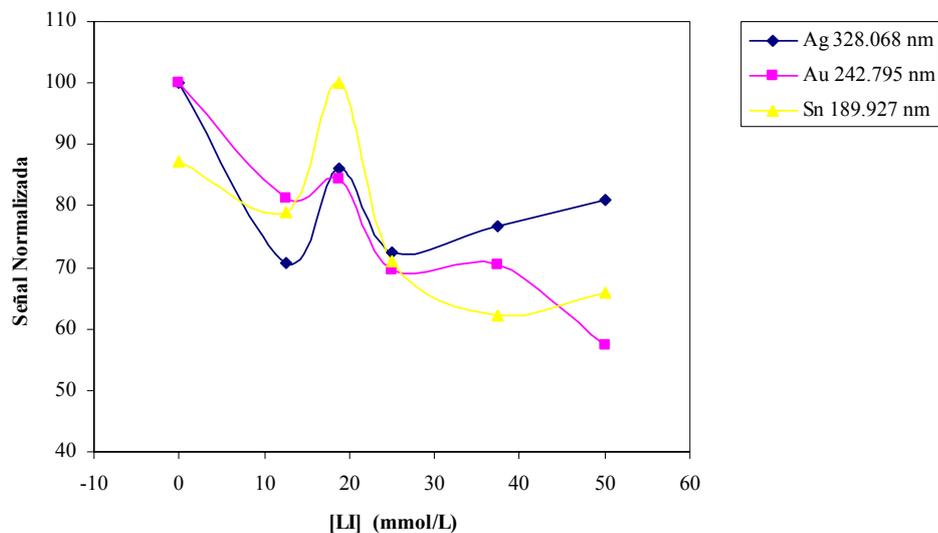


Fig 20: Optimización de la concentración de bromuro de 1-butil-3 metilimidazol: Efecto del incremento de la concentración de LI sobre las señales de Ag 328.068, Au 242.795 y Sn 189.927.

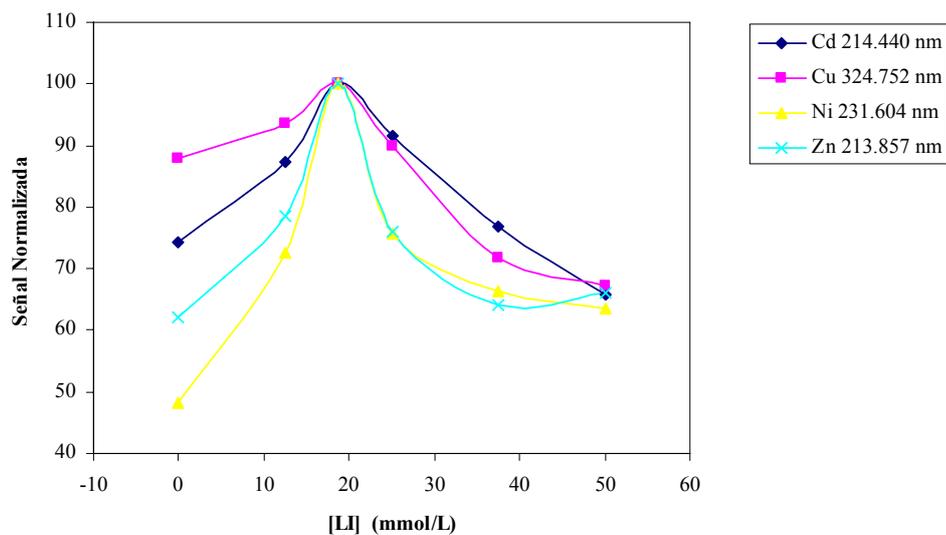


Fig 21: Optimización de la concentración de bromuro de 1-butil-3 metilimidazol: Efecto del incremento de la concentración de LI sobre las señales de Cd 214.440, Cu 324.752, Ni 231.604 y Zn 213.857.

**Condiciones óptimas.** Las condiciones óptimas para la generación de especies volátiles de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn utilizando borohidruro sódico como reductor y el efecto combinado del líquido iónico bromuro de 1-butil-3 metilimidazol y CTAB como modificador aparecen recogidas en la tabla 4.

*Tabla 9: Condiciones óptimas de compromiso para la determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn utilizando LI+CTAB como modificador.*

[NaBH <sub>4</sub> ] (%)	2,25
Tipo de ácido	HNO <sub>3</sub>
[Ácido] (mol/L)	0,3
[LI] mmol/L	18,5
[CTAB] (%)	1,5x10 <sup>-5</sup>
Flujo de Ar (L/min)	0,7
Relación de flujos: muestra: reductor	1:1
Flujos de muestra y reductor	1,5 mL/min

### 2.2.2.5 Funcionamiento de los diferentes aditivos.

En la siguiente tabla se comparan las intensidades corregidas que se obtienen para cada elemento utilizando los diferentes modificadores. La tabla permite comparar la eficacia de los distintos aditivos porque en esas medidas los flujos de muestra y reductor fueron para todos los compuestos de 1,5 mL/min.

*Tabla 10: Comparación de las intensidades corregidas obtenidas utilizando un patrón de 0,45 mg/L de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn y 0,15 mg/L de Sn.*

	Ortofenantrolina	DDTC	CTAB	LI + CTAB	LI
Au 242.795 nm	5198,3	4759,2	3533,0	1837,8	961,8
Ag 328.068 nm	-----	-----	10080,8	9248,3	2587,0
Cd 214.440 nm	19429,6	17099,7	24560,1	7006,2	9509,8
Cu 324.752 nm	42221,8	31110,6	51816,5	24332,8	7563,5
Ni 231.604 nm	3860,6	4140,0	3319,1	1791,3	867,0
Sn 189.927 nm	2625,9	2611,5	2206,5	1764,5	3142,6
Zn 213.857 nm	5234,0	6829,4	3931,4	3428,5	1172,7

### **3.2.2 Características analíticas**

#### **3.2.2.1 Rectas de calibrado**

Los patrones de calibrado se prepararon con concentraciones de 0, 0,075, 0,15, 0,30, 0,45 0,60 y 0,75 mg/L para Ag, Au, Cd, Cu, Ni, y Zn (las concentraciones para el Sn fueron inferiores 0, 0,025 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 mg/L), y las condiciones optimizadas para cada modificador. La linealidad de los métodos desarrollados dependió del modificador y del elemento pero se encontró entre 0,45 y 0,65 mg/L. Las pendientes de los calibrados con sus correspondientes coeficientes de regresión se mostraron en las tablas 11-17.

#### **3.2.2.2 Límites de detección**

Los límites de detección comparados para las distintas condiciones óptimas de cada modificador se encuentran recogidos en las tablas 11-17.

#### **3.2.2.3 Precisión**

La precisión, se define como la medida de la dispersión de los datos en torno a un valor central. Para su determinación se llevan a cabo 11 medidas del mismo patrón, de concentración 0,15 mg/L de cada metal estudiado y se midió la intensidad de emisión para cada línea. Finalmente, se calculó el coeficiente de variación.

En las siguientes tablas (desde la tabla 11 hasta la tabla 17) se muestran las pendientes de las rectas de calibrado, el coeficiente de regresión, el LOD, el LOQ y el CV (%) en intensidad de emisión, obtenidos mediante los distintos métodos de análisis, y para las líneas más sensibles empleando generación de vapor. Se muestran en negrita los mejores límites de detección obtenidos.

Tabla 11: Características analíticas obtenidas para la determinación de Ag (línea 328.062 nm) mediante ICP-OES

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	36090,0	1,000	2,7	9,09	5,4
<b>8-hidroxiquinoleína*</b>	No lineal				
<b>Ortofenantrolina</b>	No lineal				
<b>DDTC</b>	No lineal				
<b>CTAB</b>	22102,3	0,999	14,3	47,6	2,8
<b>LI+CTAB</b>	20551,7	0,999	4,9	16,4	2,7

\* los resultados para la 8-hidroxiquinoleína fueron obtenidos con anterioridad y por tanto los valores de pendiente no son comparables.

Tabla 12: Características analíticas obtenidas para la determinación de Au (línea 242,795 nm) mediante ICP-OES

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	3333,9	0,995	12,0	41,0	2,4
<b>8-hidroxiquinoleína*</b>	5155,9	0,998	6,1	20,3	2,9
<b>Ortofenantrolina</b>	15831,2	0,999	3,7	12,2	5,5
<b>DDTC</b>	10498,1	0,998	3,6	12,0	2,8
<b>CTAB</b>	8047,3	0,998	6,9	23,0	2,6
<b>LI+CTAB</b>	4083,9	0,999	14,1	7,4	3,3

\* los resultados para la 8-hidroxiquinoleína fueron obtenidos con anterioridad y por tanto los valores de pendiente no son comparables.

*Tabla 13: Características analíticas obtenidas para la determinación de Cd (línea 214,440 nm) mediante ICP-OES*

	<b>Pendiente</b>	<b>R</b>	<b>LOD(<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b>LOQ(<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b>CV(%)</b>
<b>Neb. Convencional</b>	14088,0	1,000	0,86	2,7	0,8
<b>8-hidroxiquinoleína*</b>	16432,0	0,995	8,5	28	2,7
<b>Ortofenantrolina</b>	46974,4	0,995	1,1	3,6	11,0
<b>DDTC</b>	40200,4	0,996	<b>0,53</b>	1,7	11,4
<b>CTAB</b>	53478,6	0,998	1,0	3,3	11,3
<b>LI+CTAB</b>	15569,4	0,999	2,0	6,8	9,2

\* los resultados para la 8-hidroxiquinoleína fueron obtenidos con anterioridad y por tanto los valores de pendiente no son comparables.

*Tabla 14 : Características analíticas obtenidas para la determinación de Cu (línea 324,752 nm) mediante ICP-OES.*

	<b>Pendiente</b>	<b>R</b>	<b>LOD(<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b>LOQ(<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b>CV(%)</b>
<b>Neb. Convencional</b>	94114,0	1,000	1,1	3,6	2,0
<b>8-hidroxiquinoleína*</b>	24589,0	0,999	3,1	10,3	3,1
<b>Ortofenantrolina</b>	107882,5	0,997	2,5	7,5	8,7
<b>DDTC</b>	69878,6	0,999	4,1	14	4,1
<b>CTAB</b>	114625,5	0,999	<b>0,45</b>	1,4	4
<b>LI+CTAB</b>	54072,9	0,996	2,7	8,9	2,8

\* los resultados para la 8-hidroxiquinoleína fueron obtenidos con anterioridad y por tanto los valores de pendiente no son comparables.

Tabla 15: Características analíticas obtenidas para la determinación de Ni (línea 231,604 nm) mediante ICP-OES

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	7315,3	1,000	<b>2,6</b>	8,8	1,8
<b>8-hidroxiquinoleína*</b>	5913,3	0,998	3,3	11	4,1
<b>Ortofenantrolina</b>	12432,0	0,999	4,9	15,6	5,4
<b>DDTC</b>	9256,5	0,999	6,1	20,3	1,9
<b>CTAB</b>	7427,2	0,998	6,1	20,3	4,0
<b>LI+CTAB</b>	4173,5	0,996	5,4	18,0	4,3

\* los resultados para la 8-hidroxiquinoleína fueron obtenidos con anterioridad y por tanto los valores de pendiente no son comparables.

Tabla 16: Características analíticas obtenidas para la determinación de Sn (línea 189,927 nm) mediante ICP-OES

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	264,1	0,996	<b>28,2</b>	94,2	40,6
<b>8-hidroxiquinoleína*</b>	4010,3	0,996	2,5	8,3	1,2
<b>Ortofenantrolina</b>	20960,6	0,999	1,1	3,8	7,9
<b>DDTC</b>	17448,3	0,999	3,2	10,6	2,7
<b>CTAB</b>	15151,6	0,999	1,5	4,8	4,6
<b>LI+CTAB</b>	3921,2	0,999	6	12,2	2,5

\* los resultados para la 8-hidroxiquinoleína fueron obtenidos con anterioridad y por tanto los valores de pendiente no son comparables.

Tabla 17: Características analíticas obtenidas para la determinación de Zn (línea 213,857 nm) mediante ICP-OES.

	Pendiente	R	LOD( $\mu\text{g/L}$ )	LOQ( $\mu\text{g/L}$ )	CV(%)
<b>Neb. Convencional</b>	8175,7	1,000	1,4	4,5	0,9
<b>8-hidroxiquinoleína*</b>	11951,0	0,999	1,7	5,7	5,8
<b>Ortofenantrolina</b>	13711,8	0,997	<b>0,98</b>	3,7	6,3
<b>DDTC</b>	15418,0	0,998	1,6	5,3	2,1
<b>CTAB</b>	8680,1	0,998	2,8	9,3	2,9
<b>LI+CTAB</b>	7618,8	0,998	5,7	19	9,7

\* los resultados para la 8-hidroxiquinoleína fueron obtenidos con anterioridad y por tanto los valores de pendiente no son comparables.

### 3.3 DISCUSIÓN

Durante este estudio se realizaron pruebas con varios compuestos para intentar mejorar el rendimiento de la reacción de generación de especies volátiles de Au, Ag, Cu, Cd, Ni, Zn y Sn.

- Se optimizaron los *parámetros químicos*: la concentración de reductor, la concentración de ácido y la concentración de cada modificador. El bromuro de 1-butil-3 metilimidazol proporcionó unas intensidades corregidas inferiores a las de los otros modificadores y por ello se decidió probar su efecto combinado con las concentraciones óptimas de los otros compuestos y a la vista de los resultados se combinó con el CTAB. La concentración de reductor más adecuada fue siempre la más alta 2,25% (m/v) independientemente del modificador utilizado. Para optimizar la concentración de ácido se utilizaron las siguientes concentraciones: 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 y 0,7 M y los ácidos que se incluyeron en el estudio fueron HCl y HNO<sub>3</sub>. La acidez óptima de compromiso varió con el modificador utilizado. En el caso del CTAB todos los elementos presentaron la acidez óptima a 0,6 M. La ortofenantrolina y el DDTC presentan gráficas de acidez similares para todos los elementos sólo que cuando se utiliza el DDCT los máximos se encuentran ligeramente desplazados a valores mayores de ácido. En el caso del uso combinado del LI+CTAB el gráfico de la acidez no se corresponde con el que se obtiene utilizando CTAB. Resulta llamativo que dentro del rango 0,3-0,6 M los diferentes metales varíen su acidez óptima dependiendo del modificador que se encuentra en el medio mientras que el Cd mantiene en todos los casos 0,6 M como acidez óptima y el Sn entre 0,5-0,6M.

Las concentraciones de ortofenantrolina o de DDTC utilizadas fueron inferiores<sup>3,20-22</sup> a las que se utilizan en la bibliografía, la de CTAB fue la misma<sup>15</sup>. Al combinar el líquido iónico con el CTAB se produce un efecto conjunto de incremento de la sensibilidad cuando la concentración

de CTAB es de  $1,25 \times 10^{-5} \text{ M}$  y se utiliza una concentración de líquido iónico de 18,5 mmol/L. Recientemente se han escrito artículos sobre la formación de micelas conjuntas entre un líquido iónico basado en una sal de amonio, y también sobre cambios en la concentración micelar crítica del CTAB en presencia de líquidos iónicos<sup>23</sup>.

- También se optimizaron algunas de las *características físicas del sistema de generación de vapor*: con respecto al flujo de Ar es posible que esté relacionado más con la forma del separador y del sistema de generación de vapor que con lo que ocurre en el medio de reacción porque su valor no varió cuando se utilizaron los diferentes modificadores. En la relación entre los flujos de muestra y reductor se obtienen en general mejores intensidades corregidas si su valor es 1:1, pero en presencia de ortofenantrolina es posible mejorar la sensibilidad de Au y Cu utilizando un mayor flujo de muestra que de reductor; sin embargo, eso supondría una gran disminución en las intensidades de Zn y Ni. El incremento de los flujos, supone en general un incremento de las pendientes, pero se debe tener en cuenta que sólo se pueden subir los flujos de muestra y reductor por encima de 1,5 mL/min si la acidez de los patrones se encuentra en torno a 0,4 M o por debajo, debido a que en caso contrario el plasma se vuelve inestable. El estudio de las características espectroscópicas del ICP (densidad electrónica, temperatura de excitación...) cuando se combina con generación vapor es importante para poder comprender mejor su comportamiento y conseguir desarrollar métodos más robustos. En el caso de la generación de hidruros, la concentración de reductor que determina la cantidad de hidrógeno generada tiene un efecto positivo en la eficacia de la atomización. Esto ocurre tanto al realizar generación de hidruros<sup>24,25</sup> como al introducir la muestra mediante nebulización y generación de hidruros de forma simultánea<sup>26,27</sup>. Cuando se realiza la generación de vapor metálica, la tendencia es a acortar líneas de transferencia<sup>28-30</sup>, a hacer la separación gas líquido lo más rápida posible, y evitar el uso de membranas higroscópicas<sup>11</sup> porque los analitos se quedan

retenidos en ellas. En esas condiciones resulta inevitable que una parte de la humedad <sup>11</sup> del separador llegue al ICP y no se trata de una humedad controlada como en el caso de la nebulización convencional ni de un ICP seco como en la generación de hidruros. La relación entre Ar-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> en este tipo de sistemas debería ser caracterizada porque podría mejorar los límites de detección. Además, hay que tener en cuenta que se genera un aerosol cargado de partículas que en su mayoría podrían tener un diámetro en torno a 40 ó 120 nm<sup>14</sup> y que también son transportadas directamente al plasma.

También se comparan las intensidades corregidas de los diferentes metales en presencia de los distintos compuestos utilizando los mismos flujos de Ar y de reactivos. Zhang y col.<sup>18</sup> evaluaron el efecto de diferentes líquidos iónicos en la generación de especies volátiles de Au. Probaron varios líquidos iónicos que contienen al menos una amina terciaria y una o varias cadenas carbonadas de diferentes longitudes. Descubrieron que aquellos líquidos iónicos con cadenas carbonadas más cortas eran los más efectivos porque había menos impedimento estérico. Es posible que en el caso de la eficacia de la reacción al comparar diferentes aditivos se produzca un efecto similar, ya que la ortofenantrolina y el DDTC (probablemente al añadir el ácido se descomponga y quede sólo dietilamina) son los compuestos menos voluminosos.

-Se estudiaron las *características analíticas* de los métodos propuestos. En el caso del DDTC las rectas de calibrado para Au Cu y Cd son lineales hasta 0,6 mg/L y para Ni y Zn hasta 0,45 mg/L; cuando se utilizó ortofenantrolina el rango lineal para todos los elementos fue de hasta 0,45 mg/L; para el CTAB el rango lineal se extiende hasta 0,45 mg/L para la Ag, Au, Cd y Zn; hasta 0,6 para el Ni y hasta 0,75 para el Cu. Debe recordarse que el rango lineal para las condiciones óptimas de 8-hidroxiquinoleína se extiende hasta 0,6 mg/L. Los rangos lineales son relativamente cortos. Esto podría deberse a que cuando se incrementa la concentración de metales varía la relación entre la concentración de "modificador"

y la concentración de metales cambiando la distribución en los tamaños de las partículas generadas, probablemente para generar partículas de mayor tamaño que se liberan peor o se quedan retenidas en el líquido. L. Chen y col<sup>31</sup> prepararon nanopartículas de Cu mediante una reacción de reducción empleando  $\text{NBH}_4$  y controlando la adición de diferentes concentraciones de CTAB. Realizaron pruebas sin CTAB, con 1 mmol/L de CTAB y con 2 mmol/L de CTAB siendo el máximo en la distribución de los tamaños de las partículas de 10 nm, 6 nm y 2 nm respectivamente. Esto podría explicar la necesidad de incrementar la concentración de 8-hidroxiquinoleína para la determinación de metales en acero y también el incremento del rango lineal del método, ya que en una matriz con tal cantidad de metal el incremento de concentración del orden de 1 mg/L no hace que varíe la relación entre la cantidades de metal y modificador. El rango lineal se encuentra para todos los aditivos en torno a 0,45-0,6 mg/L; esto podría deberse también a que en la reacción de generación de vapor de estos elementos lo que se genere sea siempre lo mismo independientemente de modificador empleado.

Con respecto a los límites de detección, se obtuvieron límites de detección inferiores a los obtenidos mediante nebulización convencional para todos los elementos excepto para Ni y Ag. En el caso de la Ag es posible que se pudiesen mejorar utilizando HCl. Utilizando ortofenantrolina se consiguieron los mejores límites de detección para Au 3,5  $\mu\text{g/L}$ , para Ni 4,9  $\mu\text{g/L}$ , Sn 1,1  $\mu\text{g/L}$  para Zn 0,98  $\mu\text{g/L}$ . El CTAB proporcionó los mejores límites de detección para Cd 0,45  $\mu\text{g/L}$  y Cu 0,45  $\mu\text{g/L}$ . La mezcla de entre el CTAB y el bromuro de 1-butil-3 metilimidazol proporcionó un LOD para la Ag de 4,9  $\mu\text{g/L}$  y un límite de detección para el Ni inferior al que se consigue utilizando sólo CTAB.

El incremento de la pendiente con respecto a la que se obtiene mediante nebulización convencional no se corresponde siempre con una disminución proporcional de los límites de detección, especialmente cuando se trata de la ortofenantrolina que fue el compuesto para el que se incrementaron los flujos de

1,5 mL/min a 2 mL/min. También pueden observarse CV superiores para este compuesto, probablemente por el mismo motivo. Esta variación podría deberse a una pérdida de estabilidad del plasma que no resultó apreciable a simple vista, al usar tubos con el mismo diámetro para las medidas en las que se utilizaban flujos de 1,5 mL/min o flujos de 2 mL/min; eso hizo que la bomba peristáltica tuviese que girar a mayor velocidad posiblemente generando más pulsos.

## **4 . CONCLUSIONES**

Se estudiaron las condiciones para la determinación conjunta de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Zn y Sn mediante VG-ICPOES en presencia de concentraciones constantes de ortofenantrolina, DDTC, CTAB o CTAB+ bromuro de 1-butil-3 metilimidazol y Co.

✓ En primer lugar tras la realización de los experimentos preliminares se seleccionaron entre los siguientes compuestos, aquellos compuestos que generaron especies volátiles con mayor facilidad: ácido cítrico, los siguientes complejantes: DDTC y ortofenantrolina, un líquido iónico: bromuro de 1-butil-3 metilimidazol y varios surfactantes (CTAB, SDBS, SLS, Aerosol® OT (OAT), Triton X-100). Se decidió optimizar la reacción de generación de vapor utilizando los siguientes compuestos ortofenantrolina, DDTC, CTAB y bromuro de 1-butil-3 metilimidazol + CTAB.

✓ Se realizó la optimización univariante de varios parámetros químicos que influyen en la determinación de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Sn y Zn. Estos parámetros fueron: la concentración de reductor, la concentración de HNO<sub>3</sub> o HCl y la concentración de borohidruro. La concentración de NaBH<sub>4</sub> fue siempre la más alta 2,24 % en una concentración de NaOH del 0,4 % (m/v). La concentración óptima de CTAB fue 2,5x10<sup>-5</sup>M, la de ortofenantrolina 3,5µg/L, la concentración óptima de DDTC fue 0,005% (m/v) y las concentraciones óptimas de bromuro de 1-butil-3 metilimidazol combinado con CTAB fueron 18,5 mmol/L y 1,25x10<sup>-5</sup>M respectivamente. El ácido nítrico fue el más adecuado para la determinación de todos los elementos excepto para la

Ag. Las concentraciones óptimas de ácido nítrico variaron dependiendo del modificador: al utilizar CTAB se obtuvieron las mejores señales utilizando  $\text{HNO}_3$  0,6M, para la ortofenantrolina se empleó  $\text{HNO}_3$  0,4M, para determinación utilizando DDTC  $\text{HNO}_3$  0,5M y para la mezcla de 1-butil-3 metilimidazol y CTAB,  $\text{HNO}_3$  0,3M

✓ Se optimizaron el flujo de Ar y la relación entre el flujo de muestra y el flujo de reductor. En casi todos los casos se obtuvo una relación entre el flujo de muestra y el flujo de reductor: 1:1 y un flujo de Ar de 0,7 mL/min. En el caso de la ortofenantrolina se obtuvo un flujo óptimo de 2 mL/min.

✓ Se estudió la linealidad de los métodos y se obtuvo que todos fueron lineales para un intervalo de concentraciones entre 0,075 y 0,45 mg/L de los analitos y se encontraron coeficientes de regresión de 0,995 y superiores para la mayoría de las rectas.

✓ Se estudió la sensibilidad de los métodos desarrollados y se obtuvieron valores de límites de detección inferiores a 10  $\mu\text{g/L}$  para todos los metales. Fueron inferiores a los obtenidos mediante nebulización convencional para todos los elementos excepto para Ni y Ag. Para la Ag los resultados podrían mejorar empleando HCl. Utilizando ortofenantrolina se consiguieron los mejores límites de detección para Au 3,5  $\mu\text{g/L}$ , Sn 1,1  $\mu\text{g/L}$  y para Zn 0,98  $\mu\text{g/L}$ ; con estos resultados se consigue mejorar reduciendo casi a la mitad los LODs obtenidos empleando 8-hidroxiquinoleína (Au 6,1  $\mu\text{g/L}$ , Sn 2,5  $\mu\text{g/L}$  y para Zn 1,7  $\mu\text{g/L}$ ). El CTAB proporcionó los mejores límites de detección para Cd 0,45  $\mu\text{g/L}$  y Cu 0,45  $\mu\text{g/L}$ , unos límites de detección

que fueron 18 y 7 veces mejores que los obtenidos utilizando 8-hidroxiquinoleína (Cd 8,5 µg/L y Cu 3,1 µg/L). La mezcla de CTAB y bromuro de 1-butil-3 metilimidazol proporcionó un LOD para la Ag de 4,9 µg/L que es el mejor obtenido empleando el separador de salida forzada. Salvo en el caso del Ni que se obtuvo el mejor límite de detección utilizando 8-hidroxiquinoleína (LOD de 3,3 µg/L) se consiguió bajar los límites de detección para Ag, Au, Cu, Cd, Zn y Sn.

✓ Se estudió la precisión de los métodos desarrollados y se obtuvieron valores de CV menores del 10% para todos los elementos excepto para el Cd que parece que podría presentar un ligero efecto memoria. En general los coeficientes de variación fueron siempre peores que los obtenidos para la nebulización convencional. Utilizando 8-hidroxiquinoleína y ortofenantrolina se obtienen los peores coeficientes de variación, hecho que podría estar relacionado con el uso de flujos de muestra y reductor mayores.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Pachón LD, Rothenberg G. Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue. *Applied Organometallic Chemistry* 2008;22(6):288-299.
2. Sun HW, Suo R. Enhancement reagents for simultaneous vapor generation of zinc and cadmium with intermittent flow system coupled to atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2004;509(1):71-76.
3. Xu S, Sturgeon RE. Flow injection chemical vapor generation of Au using a mixed reductant. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2005;60(1):101-107.
4. Burguera JL, Burguera M. Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: present and future. *Talanta* 2004;64(5):1099-1108.
5. De la Campa MRF, García ES, y Temprano M, Fernández BA, Gayón JMM, Sanz-Medel A. Effects of organized media on the generation of volatile species for atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* 1995;50:377-391.
6. Valdés-Hevia y Temprano MC, Aizpún Fernández B, Fernández de la Campa MR, Sanz-Medel A. Study of the influence of ordered media on the determination of lead by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 1993;283(1):175-182.
7. Sanz-Medel A, de la Campa MR. Surfactant-based ordered media in analytical atomic spectrometry. *Talanta* 1993;40(11):1759-1768.
8. Moreno ME, Perez-Conde C, Cámara C. Sensitization of stibine generation: antimony determination in environmental samples by atomic

- fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1998;13(10):1181-1187.
9. Fernández BA, Campa MRF, Sanz-Medel A. Improvement in mercury cold vapour atomic techniques by resorting to organized assemblies and on-line membrane drying of vapour. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1993;8(8):1097-1102.
  10. Temprano M, Campa MRF, Sanz-Medel A. Generation of volatile cadmium species with sodium tetrahydroborate from organized media: application to cadmium determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 1993;8(6):847-852.
  11. Matoušek T, Sturgeon RE. Surfactant assisted chemical vapour generation of silver for AAS and ICP-OES: a mechanistic study. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2003;18(5):487-494.
  12. Feng YL, Sturgeon RE, Lam JW, D'Ulivo A. Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005;20(4):255-265.
  13. Musil S, Kratzer J, Vobecký M, Benada O, Matoušek T. Silver chemical vapor generation for atomic absorption spectrometry: minimization of transport losses, interferences and application to water analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*;25(10):1618-1626.
  14. Musil S, Kratzer J, Vobecký M, Hovorka J, Benada O, Matoušek T. Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2009.
  15. Sun H, Suo R, Lu Y. Determination of zinc in food using atomic fluorescence spectrometry by hydride generation from organized media. *Analytica Chimica Acta* 2002;457(2):305-310.

16. Liu J, Jiang G, Jönsson J. Application of ionic liquids in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry* 2005;24(1):20-27.
17. Zhang C, Li Y, Wu P, Yan XP. Synergetic enhancement effect of ionic liquid and diethyldithiocarbamate on the chemical vapor generation of nickel for its atomic fluorescence spectrometric determination in biological samples. *Analytica Chimica Acta* 2009.
18. Zhang C, Li Y, Cui XY, Jiang Y, Yan XP. Room temperature ionic liquids enhanced chemical vapor generation of copper, silver and gold following reduction in acidified aqueous solution with KBH<sub>4</sub> for atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2008;23(10):1372-1377.
19. Zhang C, Li Y, Wu P, Jiang Y, Liu Q, Yan XP. Effects of room-temperature ionic liquids on the chemical vapor generation of gold: Mechanism and analytical application. *Analytica Chimica Acta* 2009;650(1):59-64.
20. Zheng C, Sturgeon RE, Hou X. Thin film hydride generation: determination of ultra-trace copper by flow injection in situ hydride trapping graphite furnace AAS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*;25(7):1159-1165.
21. Du X, Xu S. Flow-injection chemical vapor-generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry. *Fresenius'Journal of Analytical Chemistry* 2001;370(8):1065-1070.
22. Ma H, Fan X, Zhou H, Xu S. Preliminary studies on flow-injection in situ trapping of volatile species of gold in graphite furnace and atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2003;58(1):33-41.

23. CTAB aggregation in aqueous solutions of ammonium based ionic liquids; conductimetric studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*;296(1-3):104-108.
24. Grotti M, Lagomarsino C, Mermet JM. Effect of operating conditions on excitation temperature and electron number density in axially-viewed ICP-OES with introduction of vapours or aerosols. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2006;21(9):963-969.
25. Welna M, Zyrnicki W. Influence of chemical vapor generation conditions on spectroscopic and analytical characteristics of a hyphenated CVG-ICP system. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2009;24:832-836.
26. Wiltche H, Brenner IB, Prattes K, Knapp G. Characterization of a multimode sample introduction system (MSIS) for multielement analysis of trace elements in high alloy steels and nickel alloys using axially viewed hydride generation ICP-AES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2008;23(9):1253-1262.
27. Pohl P, Broekaert JAC. Spectroscopic and analytical characteristics of an inductively coupled argon plasma combined with hydride generation with or without simultaneous introduction of the sample aerosol for optical emission spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*:1-9.
28. Cerutti S, Moyano S, Marrero J, Smichowski P, Martinez LD. On-line preconcentration of nickel on activated carbon prior to its determination by vapor generation associated to inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005;20(6):559-561.
29. Marrero J, Smichowski P. Evaluation of vapor generation for the determination of nickel by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry* 2002;374(2):196-202.

30. Smichowski P, Fariás S, Arisnabarreta SP. Chemical vapour generation of transition metal volatile species for analytical purposes: Determination of Zn by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *The Analyst* 2003;128(6):779-785.
31. Chen L, Zhang D, Chen J, Zhou H, Wan H. The use of CTAB to control the size of copper nanoparticles and the concentration of alkylthiols on their surfaces. *Materials Science and Engineering: A* 2006;415(1-2):156-161.

## **CAPÍTULO 7**

### **Estudios preliminares de identificación de especies volátiles .**



## ÍNDICE

1. OBJETIVO.....	349
2. INTRODUCCIÓN.....	349
2.1 Crioatrapado de las especies volátiles.....	349
2.3 Medidas del tamaño de partícula mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	352
3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	352
3.1 Crioatrapado de las especies volátiles.....	352
3.2 Determinación de la distribución de partículas en un aerosol.....	356
3.3 Determinación del tamaño de partícula mediante microscopía electrónica de transmisión.....	357
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	358
4.1 Crioatrapado y liberación de las especies volátiles.....	358
4.2 Distribución de las partículas generadas en la fase gas: medidas empleando un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).....	360
4.3. Medida de tamaños de partícula mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	363
5. CONCLUSIONES.....	365
6. TRABAJO FUTURO.....	365
7. BIBLIOGRAFÍA.....	366



## **1. OBJETIVO**

El objetivo de este capítulo es comenzar el desarrollo de metodologías para la identificación de las especies volátiles generadas. Las especies volátiles de los metales pueden ser nanopartículas o moléculas.

En caso de que las especies generadas fuesen moléculas, uno de los métodos más comunes para su estudio es el enriquecimiento mediante criotrapado que permite la posterior determinación de los analitos mediante GC-MS.

La técnica anterior no es válida para el análisis de partículas siendo por lo tanto necesario desarrollar algún sistema de caracterización de nanopartículas en fase gas. La distribución de tamaño de partículas en un aerosol se puede estudiar utilizando un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) y para caracterizar su tamaño y composición la Microscopía Electrónica de Transmisión con microanálisis.

## **2. INTRODUCCIÓN**

### **2.1 Criotrapado de las especies volátiles.**

El criotrapado es un método de enriquecimiento en línea y especiación de hidruros. Las ventajas del criotrapado son:

a) Permite analizar volúmenes grandes y los límites de detección mejoran (por ejemplo en el caso del arsénico se llegan mejorar de uno a dos órdenes de magnitud con respecto a la introducción de los vapores de forma directa).

b) Conlleva la separación de la mayor parte del hidrógeno generado en la reacción, lo cual facilita el acoplamiento con técnicas cromatográficas para la identificación de las especies volátiles

Muchos autores emplean tubos en U y los enfrían en nitrógeno líquido (hasta al menos una temperatura de  $-170^{\circ}\text{C}$ ). Para minimizar las pérdidas por adsorción y la formación de picos con cola todas las conexiones deben realizarse a partir de PTFE

o de cristal silanizado. Además se recomienda la silanización de todas las superficies de cristal tratándolas con *dimetil clorosilano* y *dimetil clorosilano*. También puede ser necesario emplear materiales empaquetados silanizados como lana de cuarzo, perlas de cristal, hélices de cuarzo, así como materiales cromatográficos: 15% OV-3 en Chromosob WAW-DMCS (rejilla 60-80), 10% SE-30 en (rejilla de 80/100) Supelcoport y trampas de agua (para evitar la condensación de hielo bloqueando la trampa<sup>1</sup>).

De la bibliografía existente es necesario resaltar el trabajo de P Grinberg y col.<sup>2</sup> donde utilizaron un tubo en U relleno con lana de vidrio para preconcentrar las especies volátiles de Co generadas a partir de disoluciones conteniendo ácidos orgánicos de bajo peso molecular mediante la aplicación de luz ultravioleta. Las especies fueron transferidas a un GC-MS (Cromatógrafo de Gases Espectrómetro de Masas), lo cual les permitió identificar las especies generadas como carbonilos de Co.

## **2.2 Distribución de partículas en aerosoles. Medidas mediante SMPS**

El SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) es un equipo que sirve para contar y medir la distribución de tamaño de partícula en un aerosol. Las partículas que entran son cargadas mediante un neutralizador, posteriormente son transferidas al DMA (Differential Mobility Analyzer) donde serán clasificadas por tamaños en función de su movilidad eléctrica al aplicarles un rango de voltaje; desde el DMA las partículas pasan al UCPC (ultrafine condensation particle counter). En el UCPC la concentración de partículas es determinada utilizando un fotodetector.

D. J. Burleson y col.<sup>3</sup> realizaron un estudio comparativo de las diferentes técnicas que existen para caracterizar partículas mediambientales y en el recogen que una de las limitaciones del uso de este tipo de equipos es que sólo miden concentraciones de entre 1 y  $10^8$  partículas /cm<sup>3</sup>. Otra limitación es que a medida que el tamaño de partícula disminuye, un menor número de partículas son cargadas

por el neutralizador, por ello el DMA tiene menor sensibilidad a partículas pequeñas porque sólo las partículas que tienen la carga adecuada pueden atravesar la rendija para un determinado potencial.

En el año 2009, S. Musil y col.<sup>4</sup> desarrollaron una metodología para la identificación y estudio de especies volátiles de plata. Midieron la distribución de los tamaños de partícula en el aerosol generado empleando un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Conectaron el sistema de generación directamente al equipo y utilizaron un tubo en U sumergido en un baño de hielo que permitió secar las partículas antes de introducirlas en el SMPS. El objetivo de estas medidas es diferenciar si se generan partículas mediante reacción química o se trata del aerosol generado por la desintegración de líquido debido a la reacción del borohidruro en medio básico con ácido, y si esas partículas que se generan contienen Ag. Estos autores consideran que la diferencia de concentración entre las medidas de blancos y patrones de Ag significa que en el sistema de generación de vapor se generan partículas por reacción química. Realizaron medidas con neutralizador y sin neutralizador. A partir de las medidas sin neutralizador concluyeron que la Ag se encuentra adherida a partículas de 40 nm que es el máximo de la distribución y en el se aprecia la diferencia de concentración entre blancos y patrones. Al realizar las medidas con el neutralizador el máximo de la distribución se encontró en 120 nm por lo que ese es el tamaño de partículas que más se genera en el sistema de generación de vapor. La diferencia entre los blancos y los patrones de Ag sólo se ve claramente cuando no se utilizó el neutralizador. Confirmaron la presencia de Ag en ambas distribuciones conectando a la salida del DMA un espectrofotómetro de absorción atómica con celda de cuarzo.

### **2.3 Medidas del tamaño de partícula mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

El tamaño de una partícula puede medirse por microscopía electrónica de transmisión. En esta técnica la muestra debe estar seca y las medidas se realizan a alto vacío ; esto puede modificar su estructura <sup>3</sup>. S Musil y col <sup>4</sup> midieron las especies generadas utilizando un microscopio electrónico de transmisión, recogiendo las partículas a la salida del tubo de transferencia. En este caso, las partículas se encontraron aisladas en clústeres de aproximadamente 10 nm. La presencia de Ag en esas partículas la confirmaron mediante microanálisis con rayos X. Empleando el mismo método, Y. Arslan y col.<sup>5</sup> determinaron partículas de Au generadas mediante generación de vapor; sus resultados fueron muy similares a los obtenidos por Musil y col.; obtuvieron también clústeres de 10 nm o inferiores y confirmaron la presencia de Au en los mismos mediante microanálisis.

## **3. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **3.1 Criotrapado de las especies volátiles**

Los materiales y métodos utilizados fueron descritos con anterioridad (capítulos 2, pág 62) excepto: Un baño de ultrasonidos Raypa UCI-150 de R. Espinar S.L.(Barcelona, España) y el el rotámetro ( Supelco, Bellefonte P. A.).

#### **Condiciones de operación:**

En el sistema se producen tres procesos simultáneamente:

#### **1) Generación de las especies volátiles.**

Para la generación de los vapores se empleó *un Sistema de generación de hidruros (Perkin Elmer, Norwalk, USA) que* presenta conexiones hechas de PTFE de 0,5 mm de diámetro interno, incluyendo un bucle de reacción de 100  $\mu\text{L}$  . El separador gas líquido de membrana fue substituido por un separador gas /líquido

de vidrio (diseñado en el laboratorio). Los flujos del sistema se controlaron variando el diámetro interno de los tubos de Tygon® y empleando dos bombas peristálticas. En este trabajo se emplearon los siguientes tubos: color rojo-rojo (diámetro interno 1,14 mm) para la muestra y el reductor, color negro-blanco (diámetro interno 3,18 mm) para el desagüe. Los flujos de muestra y reductor fueron de 1,8 ml/min. El flujo de desecho fue de 4 ml/min.

## **2) Atrapado de vapor de agua.**

Para evitar que durante el atrapado se bloquee el tubo en U que se encuentra al final del sistema debido a la formación de hielo en uno de sus extremos, se empleó una trampa de agua que consistió en un tubo de PTFE sumergido en un baño de hielo y sal.

## **3) Crioatrapado y liberación de las especies volátiles.**

El atrapado de los vapores se llevó a cabo en un tubo en U relleno con perlas de cuarzo que se encuentra unido a otro tubo de mayor diámetro. El sistema contiene 5 válvulas. Por el tubo de mayor diámetro situado en la parte superior, circula un flujo de Ar de 0,74 L/min que alimenta el plasma. Al mismo tiempo por el tubo en U circulan los vapores de metales nobles y de transición que son arrastrados por un flujo de He de 0,120 L/min; las dos corrientes se unen en el extremo izquierdo del tubo en U y son transferidas al plasma. El tubo en U es desmontable para poder probar diferentes materiales de relleno: perlas de cristal y lana de vidrio que incrementen la eficacia del atrapado. De entre esos materiales las perlas de cristal resultaron el sistema más efectivo. Para el atrapado de las especies volátiles se utilizó un vaso Dewar que contenía nitrógeno líquido. También se optimizaron los siguientes parámetros: flujos de He y Ar, tipo de trampa para la humedad ( baño de hielo o baño de hielo y sal, desecantes: CaCl<sub>2</sub>, NaOH), la longitud del tubo en U ( 8 y 14 cm) y, los tiempos de enfriamiento del tubo en U

(entre 0, 2 y 5 min), crioatrapado y liberación de las especies volátiles y sistema de calentamiento del tubo en U para la liberación de las especies volátiles (agua caliente a 100°C, ultrasonidos con agua a 80 °C, silicona a 150°C) . Las condiciones óptimas de trabajo para el crioatrapado se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1: Las condiciones óptimas de operación para el crioatrapado.

<b>Condiciones de medida en el ICP-OES</b>	
Flujo de argon de arrastre (L/min)	0,74
Flujo de He auxiliar (L/min)	0,14
Retraso en la lectura (s)	100
Réplicas	999
Tiempo de integración (s)	0,1
Tiempo de lectura(s)	0,8
<b>Generación y secado de las especies volátiles</b>	
Flujos de muestra/reductor (mL/min)	1,8
Flujos de deshecho (mL/min)	4
Tª baño de hielo y sal (°C)	0 a -10
Señales de estado estacionario (min)	2
<b>Atrapado de las especies volátiles</b>	
Longitud del tubo en U (cm)	14
Tiempo de enfriado del tubo en U (min)	5
Tiempo de atrapado de las especies volátiles (min)	2
<b>Liberación de las especies volátiles</b>	
T resistencia eléctrica (°C)	50-100
Frecuencia de ultrasonidos (K Hz)	35
T baño de ultrasonidos (°C)	100

El funcionamiento del sistema de crioatrapado y liberación de las especies volátiles aparece esquematizado en las figuras 1 y 2.

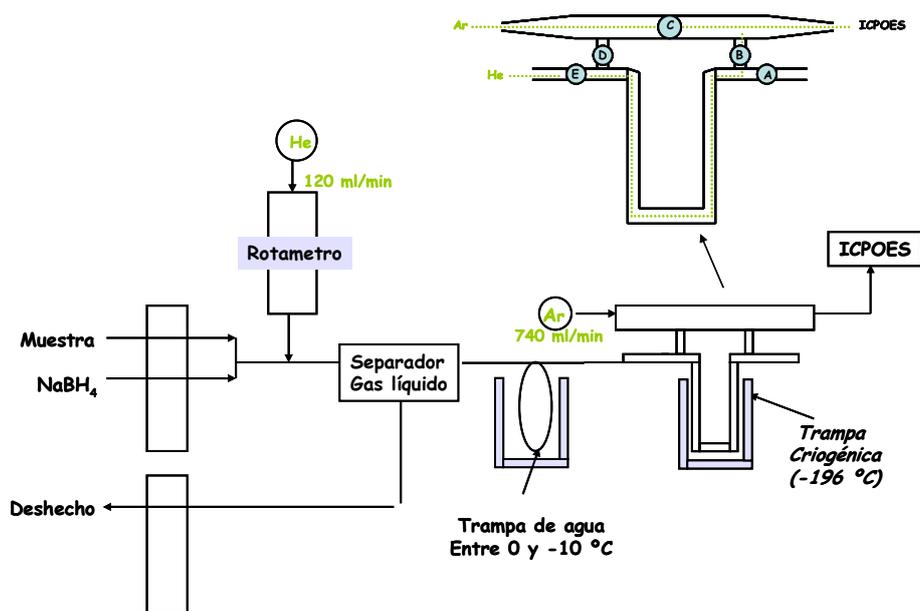


Fig 1: Generación de las especies volátiles y crioatrapado de las mismas .

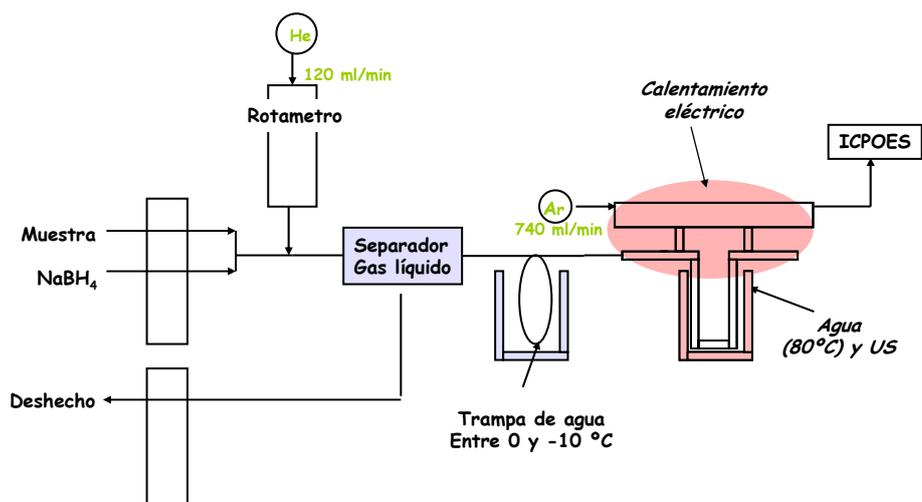


Fig 2: Liberación de las especies volátiles.

### 3.2 Determinación de la distribución de partículas en un aerosol

Para la determinación de la distribución de partículas en un aerosol se utilizó un *Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)* que consta de un clasificador TSI modelo 3080L, un DMA TSI modelo 3081, un neutralizador 3077 y un contador TSI modelo WCPC3785.

Para la generación de los vapores se empleó el separador gas /líquido de salida forzada, siendo los flujos de muestra y reductor de 0,8 mL/min. El flujo de desecho fue de 4 mL/min. Para transferir las especies volátiles al SMPS se utilizó un tubo de membrana Permapure de 12 cm que sirvió también para secar las partículas. Las condiciones de operación aparecen recogidas en la tabla 2.

Tabla 2: Las condiciones óptimas de operación .

<b>Condiciones de operación del SMPS</b>	
Impactador	No
Flujo de gas "sheath" (L/min)	6
Flujo de Aerosol (L/min)	0,6
Tamaño mínimo de partículas (nm)	9,65
Tamaño máximo de partícula (nm)	421,7
Corrección mediante difusión	Si
<b>Condiciones de generación y transporte de las especies volátiles</b>	
Flujo de N <sub>2</sub> (L/min)	0,6
Flujos de muestra/reductor (mL/min)	0,8
Longitud del tubo de membrana permapure (cm)	12

La figura 3 muestra un esquema del SMPS unido al sistema de generación de vapor.

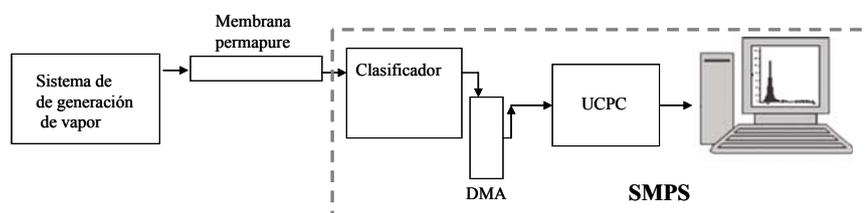


Fig 3: Diagrama esquemático del sistema de generación de vapor acoplado al SMPS.

### 3.3 Determinación del tamaño de partícula mediante microscopía electrónica de transmisión.

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) PHILIPS CM-12 equipado con una cámara Mega View-II Docu que permite recoger imágenes de hasta 730.000x, con una resolución de hasta 0,2 nm.

Se desarrolló un método para depositar las especie volátiles generadas en rejillas carbono. Antes de depositar las partículas fue necesario introducir las rejillas en acetona y etanol para volverlas más hidrofílicas y más adecuadas a partículas con carga positiva. Las especies volátiles fueron generadas utilizando flujos de muestra y reductor de 0,8 mL/min y fueron arrastradas hasta la rejilla utilizando un flujo de Ar de 0,3 L/min durante 2 horas.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Crioatrapado y liberación de las especies volátiles

Las especies volátiles de los metales nobles y de transición no respondieron al proceso de criotrapado y liberación como ocurre en el caso de los hidruros convencionales. A continuación se muestran los datos obtenidos en el atrapado y liberación del hidruro de Sn. Primero se obtiene una señal de estado estacionario para el Sn durante 2 minutos después se introdujo la U en el vaso Dewar que contenía nitrógeno líquido durante otros 5 minutos (para enfriarlo) y se procedió a crioatrapar las especies volátiles durante 2 minutos. Finalmente se encendió la resistencia y se introdujo la U en un baño de ultrasonidos para liberar las especies volátiles. Como se muestra en la figura 3 el procedimiento es eficaz para el atrapado del hidruro de Sn ya que se consigue atrapar el 100% de las especies volátiles generadas y se libera en torno a un 98% de las mismas.

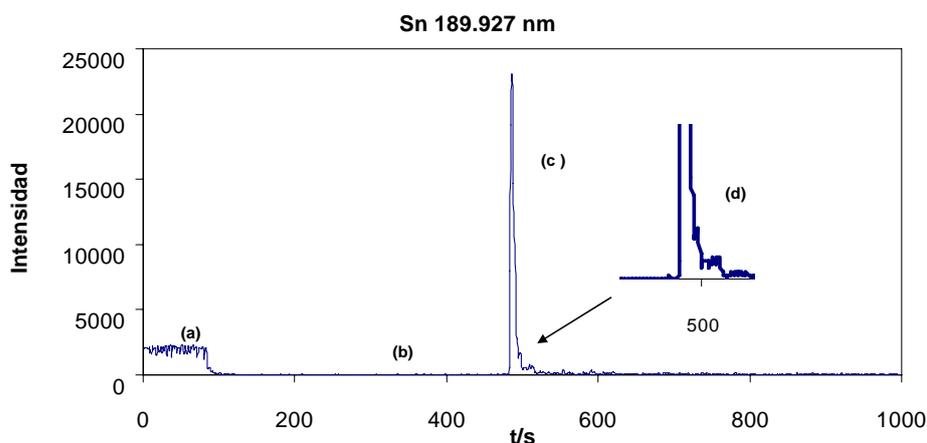


Fig. 3: Respuesta obtenida durante el criotrapado y liberación de hidruros de Sn: (a) Señal de estado estacionario que se obtiene introduciendo un patrón de 0,3 mg/L, (b) Crioatrapado del hidruro de Sn durante 2 min, (c) Liberación del hidruro de Sn y (d) ampliación del pico que se obtiene al liberar el Sn.

El mismo experimento se realizó utilizando concentraciones de 1 mg/L de Au, Cu, Cd, Ni y Zn. Para todos los metales nobles y de transición se obtiene el mismo resultado aunque el porcentaje de analito liberado oscila dependiendo del elemento: en el caso del Au 10-20%, para el Cu entre 10-25%, para el Cd 6-10%, para el Ni entre un 8-12% y para el Zn entre un 0,6 %-6%. Con este método se consiguen obtener señales de estado estacionario para todos los elementos estudiados y crioatrapar las especies volátiles de forma cuantitativa pero cuando se trata de liberarlas en lugar el proceso no es eficaz y en vez de obtener un pico se obtienen señales transitorias de diferentes tamaños. En la figura 4 se muestran el crioatrapado y la liberación de especies volátiles de Au. Los resultados obtenidos concuerdan con los obtenidos por L Greib y col<sup>6</sup>. Estos autores diseñaron un sistema de introducción de materia particulada en un ICPOES. El sistema permite obtener varios tipos de señales ya que permite introducir las partículas de forma continua obteniéndose señales de estados estacionario, o permite introducir de golpe un flujo de partículas en el ICP y obtener señales transitorias; las señales obtenidas en ambos casos son muy similares a las que se obtienen en este experimento.

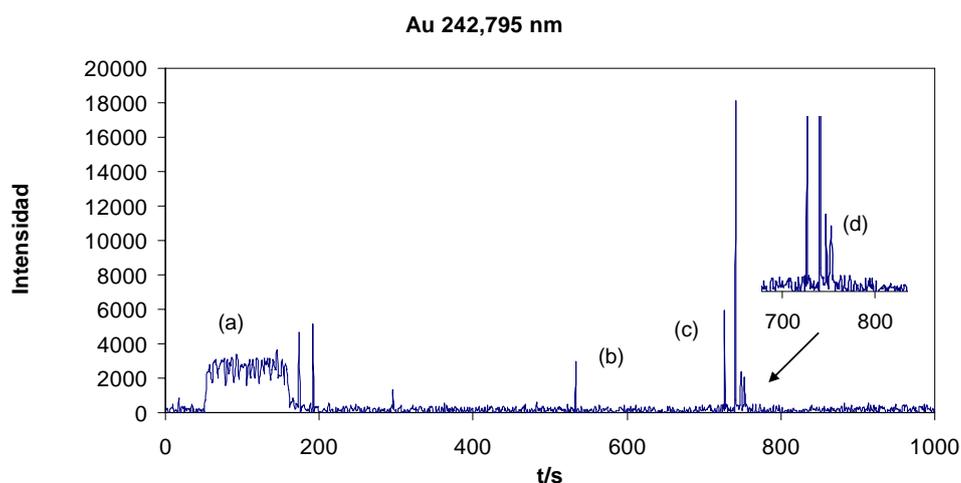


Fig. 4: Respuesta obtenida durante el criotrapado y liberación de Au: (a) Señal de estado estacionario que se obtiene introduciendo un patrón de 1 mg/L, (b) Criotrapado de Au durante 2 min, (c) Liberación de Au y (d) ampliación del pico que se obtiene al liberar el Sn.

#### 4.2 Distribución de las partículas generadas en la fase gas: medidas empleando un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).

Se realizaron medidas de blancos y patrones de 10 mg/L de Ag, Au, Cu, Co, Zn o Sn. Se utilizó la carga de equilibrio original del aerosol (no se empleó neutralizador). Para las medidas fue necesario partir de un sistema de generación de vapor que tenía un bucle no recubierto de precipitado porque en los experimentos preliminares se observó que el SMPS es un equipo muy sensible, y alcanza casi el máximo de señal que puede medir si se realizan las medidas en un sistema de generación de vapor recubierto de precipitado. Las medidas de aquellos elementos en los que aparece una diferencia clara entre blancos y patrones que son Ag, Au, Cu y Co, se muestran en las figuras 6-9.

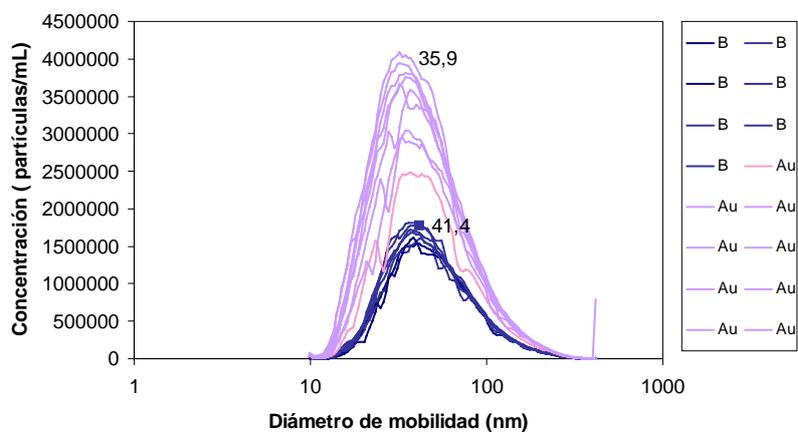


Fig. 6: Distribuciones de partículas obtenidas al realizar varias medidas seguidas del blanco y posteriormente de un patrón de Au de 10 mg/L.

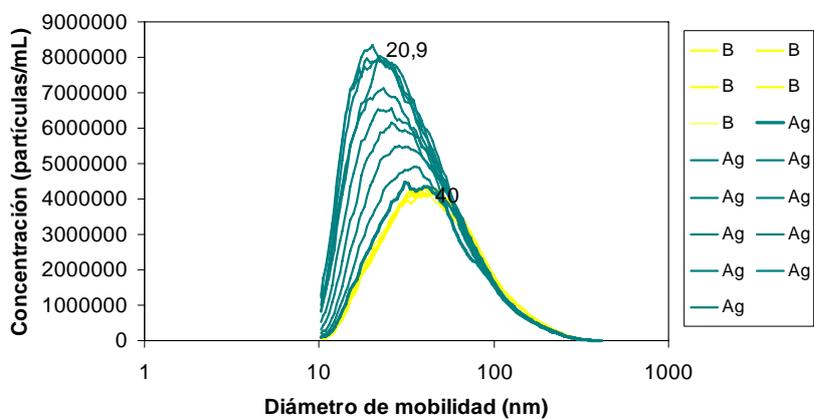


Fig. 7: Distribuciones de partículas obtenidas al realizar varias medidas seguidas del blanco y posteriormente de un patrón de Ag de 10 mg/L.

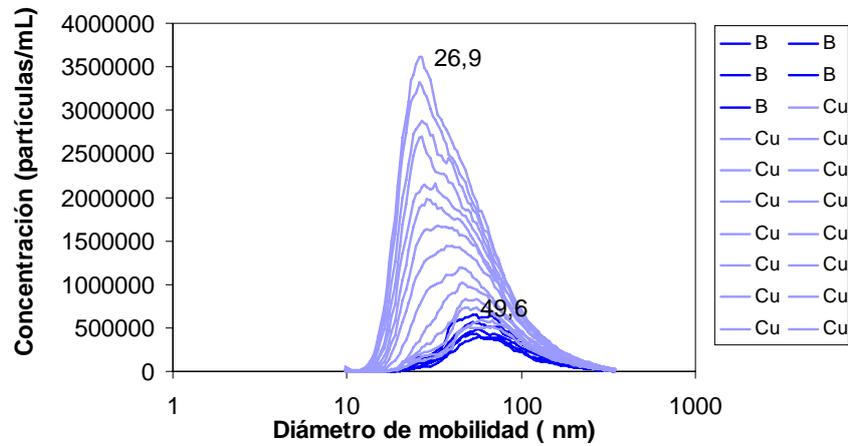


Fig. 8: Distribuciones de partículas obtenidas al realizar varias medidas seguidas del blanco y posteriormente de un patrón de Cu de 10 mg/L.

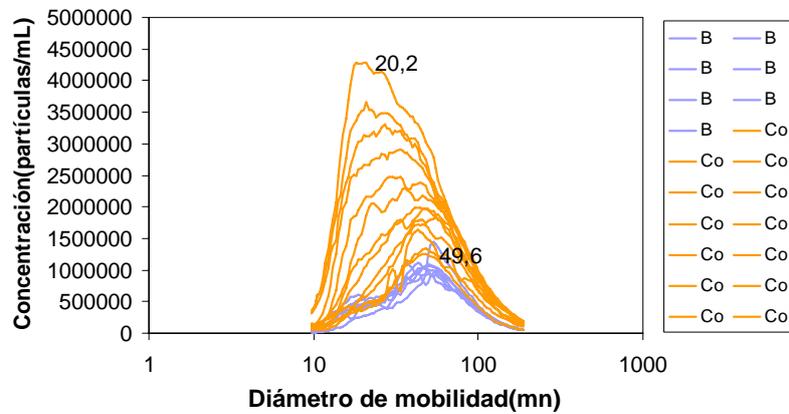
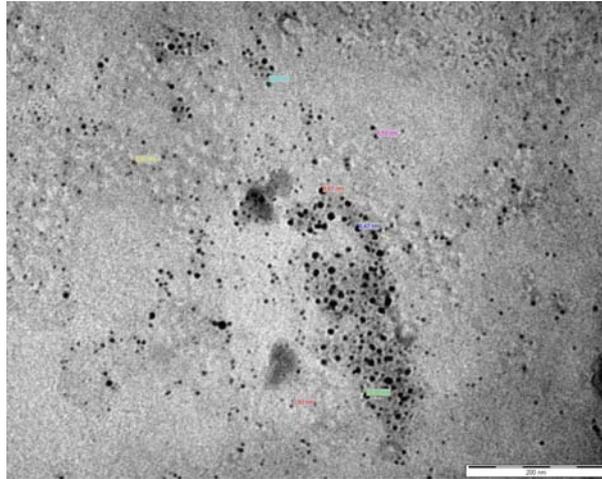


Fig. 9: Distribuciones de partículas obtenidas al realizar varias medidas seguidas del blanco y posteriormente de un patrón de Co de 10 mg/L.

Además de las diferencias entre los blancos y los patrones se observa en el caso de la Ag, el Co y el Cu que a medida que el bucle de reacción se va recubriendo de precipitado y la reacción avanza, el máximo de la distribución se aproxima a tamaños de partícula más pequeños.

#### **4.3. Medida de tamaños de partícula mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

Se desarrolló un método para depositar las especies volátiles generadas sobre rejillas de carbono. Se optimizó el tiempo de depósito (entre 2, 5 y 8h) y el flujo de Ar (0,3-0,6 L/min). El tiempo de depósito más adecuado fueron 2 h y se obtuvieron mejores resultados al utilizar flujos de Ar más bajos. En estas condiciones se depositaron las especies generadas utilizando un patrón de Co de 10 mg/L. Los resultados se muestran en la figura 10. Se observan nanopartículas metálicas, presumiblemente de Co de entre 5 y 10 nm de tamaño.



*Fig.10: Imagen TEM de nanopartículas generadas al introducir en el sistema de generación de vapor a partir de 10 mg/L de Co.*

## **5. CONCLUSIONES**

Se realizaron experimentos preliminares para la identificación de las especies volátiles generadas:

- ✓ Se intentó crioatrapar las especies volátiles generadas para poder llevarlas a un GC-MS, pero aunque se consiguieron optimizar los parámetros necesarios para el atrapado de las mismas, no se consiguieron liberar de forma cuantitativa .
- ✓ Se trabajó en la identificación de las especies volátiles utilizando un Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). El máximo de la distribución obtenido con el SMPS para Ag, Au, Co y Cu se desplaza hacia tamaños de partícula menores al introducir patrones concentrados de esos elementos.
- ✓ También se observaron partículas de Co de entre 5 y 10 nm utilizando el TEM.
- ✓ Todos estos datos indican que las especies generadas de esos elementos podrían ser nanopartículas.

## **6. TRABAJO FUTURO**

Para completar este estudio sería necesario depositar el resto de las especies volátiles de Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Zn y Sn en rejillas de carbono utilizando el método desarrollado y realizar medidas de tamaño de partícula así como microanálisis para saber si las partículas contienen el metal que se empleó para generar las especies volátiles.

También podría ser interesante reproducir las medidas realizadas en el SMPS en el ICPOES para ver si la tendencia a la generación de partículas de menor tamaño se corresponde con un incremento en las señales del analito.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

1. Dedina J, Tsalev DL, Slavin W. Hydride generation atomic absorption spectrometry: Wiley; 1995.
2. Grinberg P, Mester Z, Sturgeon RE, Ferretti A. Generation of volatile cobalt species by UV photoreduction and their tentative identification. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2008;23(4):583-587.
3. Burlison DJ, Driessen MD, Penn RL. On the characterization of environmental nanoparticles. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 2005;39(10):2707-2753.
4. Musil S, Kratzer J, Vobecký M, Hovorka J, Benada O, Matoušek T. Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2009.
5. Arslan Y, Matoušek T, Kratzer J, Musil S, Benada O, Vobecký M, Ataman OY, Dedina J. Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form. *J. Anal. At. Spectrom.*
6. Greib L, Karanassios V. Particle sample introduction system for inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2006;61(2):164-180.

## **CONCLUSIONES**



## CONCLUSIONES

Durante esta tesis los diferentes parámetros que influyen en la generación de vapor de metales nobles y de transición han sido evaluados con el objetivo de aumentar la sensibilidad en la determinación. Se emplearon dos técnicas espectroscópicas diferentes (capítulo 1 y 3), distintos sistemas de introducción de muestra (capítulo 4) y diferentes aditivos (capítulo 5). Además se aplicó la generación de vapores metálicos a la determinación de metales en un acero (capítulo 2). Por último, se recoge el inicio del estudio para investigar la naturaleza de los vapores generados (capítulo 6).

### Determinación de metales traza mediante ICPOES

En primer lugar se realizó la optimización multivariable de los parámetros más importantes que afectan a la generación de vapor conjunta de Ag, Au, Cd, Cu, Ni y Zn, mediante ICPOES, empleando borohidruro sódico como reductor y 8 hidroxiquinoleína y cobalto como modificadores para incrementar la eficacia de la reacción.

Los valores óptimos de los factores estudiados fueron: [Co], 1 mg/L; [HNO<sub>3</sub>], 0,43 M; [8-hidroxiquinoleína], 38 mg/L; [NaBH<sub>4</sub>], 2,24%; y el flujo de Ar 0,74 L/min. Los límites de detección fueron menores de 10 µg/L para todos los elementos excepto para la Ag. Los coeficientes de variación estuvieron por debajo del 10% (n = 11). El método desarrollado también sirve para determinar Sn y permite generar especies volátiles de Co, Mo y Fe, siendo el límite de detección para el Fe de 7,4 µg/L y el CV de 7,7 % (Fe 238.204 nm).

Entre los distintos agentes complejantes (tiourea, AEDT, KI, L-cisteína, ácido tartárico, ácido ascórbico), solamente el incremento de la concentración de 8-hidroxiquinoleína como modificador de matriz fue efectivo y permitió aplicar el

método a muestras reales. Muestras de acero (material de referencia SRM 363 del NIST) fueron digeridas en un baño de arena utilizando una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico. Las condiciones óptimas de generación de vapor fueron: [8-hidroxiquinoleína]: 256 mg/L, [HNO<sub>3</sub>]: 0,39 M, y 10 mL de digerido en los 25 mL de disolución de muestra. El método fue preciso (CVs < 10%) y exacto para Al, Au, Cd, Cu, Mn, Ni, Sn, V, Zn, y Zr.

### **Determinación de metales traza mediante CVG-HRCSAAS**

A continuación, se optimizaron las condiciones de generación de vapor y de la celda de cuarzo para determinar Ag, Cd, Co, Cu, Ni y Zn utilizando Espectroscopía de Absorción Atómica con Fuente Continua de Alta Resolución (HRCSAAS).

Inicialmente se escogió la temperatura de la celda de cuarzo: 960 °C. Las condiciones óptimas de la determinación de Cd, Cu, Ni y Zn empleando 1 mg/L de Co como catalizador de la reacción, fueron: [8-hidroxiquinoleína]: 250 mg/L, [HNO<sub>3</sub>]: 0,6 M y [NaBH<sub>4</sub>]: 1,75% (m/v), bucle de reacción de 250 µL, y flujo de Ar portador de 25 L/h. Las condiciones de determinación de Ag y Co fueron diferentes a las del resto de los analitos. Para el Co, [HNO<sub>3</sub>]: 0,3 M, [8-hidroxiquinoleína]: 250 mg/L, [NaBH<sub>4</sub>]: 2.25%, y flujo de Ar de 25 L/h; el bucle de reacción utilizado fue de 100 µL. Para la Ag, [HCl]: 0.2 M, [8-hidroxiquinoleína]: 250 mg/L, [NaBH<sub>4</sub>]: 1,75%, flujo de Ar de 25 L/h. El volumen del bucle de reacción fue 100 µL y la temperatura de la celda empleada fue de 1000 °C.

Se evaluaron las características analíticas con respecto al número de pixels y se utilizó la corrección espectral para eliminar las bandas de absorción de NO en la determinación de Zn. Los límites de detección obtenidos se encontraron entre 1,5 y

18  $\mu\text{g/L}$  para Ag, Cu, Cd y Zn; para Co y Ni fueron 174,4  $\mu\text{g/L}$  y 585,8  $\mu\text{g/L}$ , respectivamente.

### Sistemas de introducción de muestra

Se comparó la nebulización convencional con la utilización de un sistema de introducción Multimodal ( Multimode Introduction System: MSIS ), con otro sistema MSIS modificado que sólo permite la introducción de vapor, con una cámara ciclónica modificada (Concomitant Metal Analyzer), y el separador de salida forzada. El trabajo con un separador en U fue descartado por la irreproducibilidad de los resultados.

El separador *MSIS modificado* se situó fuera del ICP y las condiciones óptimas de trabajo fueron: flujo de Ar: 1,3 L/min, flujo de muestra y de reductor: 2,3 mL/min,  $[\text{HNO}_3]$ : 0,35 M, [8-hidroxiquinoleína]: 40 mg/L y  $[\text{NaBH}_4]$ : 1,75 % (m/v). El flujo de desecho para todos los sistemas de generación fue 7,7 mL/min. No se mejoraron los resultados con respecto a la nebulización convencional excepto para el Sn (LOD = 1,9  $\mu\text{g/L}$ ).

Para el *Multimode Introduction System (MSIS)* el modo óptimo de trabajo fue el dual, utilizando  $[\text{HNO}_3]$ : 0,35 M, [8-hidroxiquinoleína]: 225 mg/L,  $[\text{NaBH}_4]$ : 1,75 % (m/v), flujo de argón de nebulización: 0,75 L/min y flujo de muestra nebulizada: 1,3 L/min; los flujos de muestra y reductor para la generación de vapor fueron de 2,3 L/min. Los límites de detección obtenidos fueron mejores que los obtenidos mediante la nebulización convencional para Au, Cd y Sn. Con respecto a la reproducibilidad los coeficientes de variación fueron inferiores a un 5%.

En el caso de la *cámara ciclónica MCA* la mejor sensibilidad se obtuvo empleando  $[\text{HNO}_3]$ : 0,4 M, [8-hidroxiquinoleína]: 450 mg/L,  $[\text{NaBH}_4]$ : 2,25 %, flujo de Ar: 0,6 L/min y flujos de muestra y reductor de 1,5 L/min. Las pendientes de calibrado fueron altas pero se produjo efecto memoria en las medidas por lo que fue necesario limpiar el sistema utilizando disoluciones de HCl 1-2M. Los límites de detección para Ag fueron inferiores a los que se obtienen empleando nebulización convencional.

#### **Uso de aditivos en la generación de vapor de metales nobles y de transición**

De todos los modificadores añadidos al medio de reacción, los mejores resultados se obtuvieron para el *DDTC*, la *ortofenantrolina* y el *CTAB*. Para estos tres compuestos, se utilizó una concentración de 2,24% de  $\text{NaBH}_4$  y un flujo de argon portador de 0,7 L/min. Las condiciones óptimas utilizando DDTC fueron: flujos de muestra y reductor de 1,5 L/min,  $[\text{HNO}_3]$ : 0,5 M, y  $[\text{DDTC}]$ : 0,005%; las condiciones óptimas utilizando ortofenantrolina fueron: flujos de muestra y reductor: 2,0 L/min,  $[\text{HNO}_3]$ : 0.4 M, y [ortofenantrolina]: 3,5 mg/L; y empleando CTAB: flujos de muestra y reductor: 1,5 L/min,  $[\text{HNO}_3]$ : 0,6 M, y  $[\text{CTAB}]$   $2,5 \cdot 10^{-5}$  mg/L.

Los límites de detección fueron de 0,6  $\mu\text{g/L}$ (Cd) a 6,1  $\mu\text{g/L}$  (Ni) utilizando DDTC; de 0,4  $\mu\text{g/L}$  (Cu) a 6,9  $\mu\text{g/L}$  (Au) utilizando CTAB; y de 1,0  $\mu\text{g/L}$  (Zn) a 4,6  $\mu\text{g/L}$  (Ni) usando ortofenantrolina. Las especies volátiles de Ag se generaron con mayor facilidad en disoluciones de HCl. Las señales para la Ag no fueron lineales usando ortofenantrolina, y los límites de detección fueron de 14,3  $\mu\text{g/L}$  para el CTAB y 69,8  $\mu\text{g/L}$  para el DDTC. Con respecto a la precisión, los

coeficientes de variación fueron menores al 10% para todos los elementos excepto para el Cd (12.3% con DDTC).

Para el *líquido iónico* (bromuro de 1-butil-3 metilimidazol) se obtuvieron los mejores resultados al combinarlo con el CTAB. La mezcla de CTAB y bromuro de 1-butil-3 metilimidazol proporcionó un LOD para la Ag de 4,9 µg/L. El límite de detección para Ni es mejor que el que se obtiene utilizando sólo CTAB.

#### **Sensibilidad y límites de detección**

Los mejores límites de detección obtenidos durante esta tesis fueron 1,0 µg/L (Ag) (utilizando el separador MCA), 3,5 µg/L (Au) (DDTC), 0,6 µg/L (Cd) (DDTC), 0,4 µg/L (Cu) (CTAB), 3,3 µg/L (Ni) (8-hidroxiquinoleína), 1,1 µg/L (Sn) (ortofenantrolina) y 0,9 µg/L (Zn) (ortofenantrolina). Estos resultados se encuentran por debajo de los límites de detección que se obtienen utilizando nebulización convencional (2,7 µg/L para Ag, 12,5 µg/L para Au, 0,8 µg/L para Cd, 1 µg/L para Cu, 28,2 µg/L para el Sn y 1,4 µg/L para Zn), excepto en el caso de Ni (LOD 2,3 µg/L).

#### **Estudio preliminar de la naturaleza de los vapores de metales nobles y de transición.**

Se optimizó un método de criatrapado y liberación de las especies volátiles para intentar perconcentrarlas e introducir las en un GCMS pero no fue posible porque no se consiguió liberarlas de forma cuantitativa. También se trabajó en la identificación de las especies volátiles utilizando un Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Las señales obtenidas utilizando el SMPS son distribuciones de tamaño de partícula frente a su concentración. El máximo de la distribución obtenido se desplaza hacia tamaños de

partícula menores al introducir patrones concentrados de Ag, Au, Co y Cu. También se observaron partículas de Co de entre 5 y 10 nm mediante TEM. Por ello parece que las especies generadas de esos elementos podrían ser nanopartículas, aunque todavía es necesario analizar mediante microscopía las especies volátiles de Ag, Au y Cu.

**ANEXOS**



## Optimization of a vapour generation method for metal determination using ICP-OES

Elena Peña-Vázquez, Julia Villanueva-Alonso and Pilar Bermejo-Barrera\*

Received 21st December 2006, Accepted 7th March 2007

First published as an Advance Article on the web 28th March 2007

DOI: 10.1039/b618652a

A multivariate optimization of the main parameters which might affect Ag, Au, Cd, Cu, Ni and Zn vapour generation and detection using inductively coupled plasma optical emission spectrometry has been carried out. Sodium tetrahydroborate was used as reducing agent and constant concentrations of 8-hydroxyquinoline and cobalt were added to all the standards in order to increase the efficiency of the reaction. A home-made gas-liquid separator was used and vapour was carried directly to the plasma using an Ar flow. A  $2^{6-2}$  factorial design plus two additional points in the centre of the experimental domain was run to select influential factors in the determination; afterwards, an orthogonal composite design  $2^4 + \text{star}$  was performed to select optimum values for the factors. Desirability was the parameter used to select optimum conditions to carry out simultaneous determination of all the elements. Optimum values of studied factors were: [Co],  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ; [HNO<sub>3</sub>], 0.43 M; [8-hydroxyquinoline],  $38 \text{ mg L}^{-1}$ ; [NaBH<sub>4</sub>], 2.24%; and Ar nebulizer flow rate (injection Ar flow rate),  $0.74 \text{ L min}^{-1}$ . Detection limits were under  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  for all the elements except for Ag (silver vapour formation increased using hydrochloric acid). Relative standard deviations were under 10% ( $n = 11$ ) and an interference study was carried out. Ni and Cu are the most serious interferents that drastically reduce responses for most of the elements. It must be pointed out that using the developed method, vapours of cobalt, chromium, molybdenum and iron were obtained as well. The limit of detection for iron was  $7.4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  and the RSD (%) was 7.7 (Fe 238.204 nm).

### Introduction

Vapour generation techniques play an important role in the sample introduction of hydride-forming elements in atomic spectroscopy techniques, increasing the sensitivity of AAS (atomic absorption spectroscopy), AFS (atomic fluorescence spectroscopy), ICP-OES (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy) or ICP-MS (inductively coupled plasma-mass spectroscopy). Vapour generation has experienced a new impulse due to the research that is being carried out to expand the scope of hydride generation to include transition and noble metals.<sup>1</sup>

Several of the earliest studies of metal vapour generation were made by Sturgeon *et al.* Their work includes research on multi-element hydride generation,<sup>2-7</sup> and detailed optimization of methods for Ag,<sup>8,9</sup> Au,<sup>10</sup> Cu<sup>11,12</sup> or Cd.<sup>13</sup> Matousek *et al.*<sup>14</sup> evaluated the efficiency of a continuous flow Ag vapour generation system using instrumental neutron activation analysis (7% of the analyte was volatilized). On the other hand, Smichowski *et al.* have concentrated on Ni<sup>15,16</sup> and Zn determination.<sup>17</sup> Duan *et al.*<sup>18</sup> investigated the generation of Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Sn and Zn by vapour generation and ICP-

OES and they applied the method to the determination of Ag, Au, Co, Cu, Ni and Zn in low alloy steels.

Pohl has carried out a comprehensive review of factors influencing hydride generation of transition and noble metals.<sup>19</sup> Moreover, Pohl *et al.* have contributed to the understanding of the transport problems to the plasma<sup>20</sup> with their work on noble metals hydride generation.<sup>21-23</sup>

Chemical factors influencing metal vapour generation are sample acidity (type of acid and its concentration), concentration of the reducing agent and the presence of additives (surfactants or complexing agents: Triton X-100,<sup>7-9</sup> sodium diethyldithiocarbamate (DDTC),<sup>10,24,25</sup> cetyltrimethylammonium bromide (CTAB),<sup>26</sup> permanent modifiers covering tubes and internal walls of the gas-liquid separator, palladium<sup>9,25</sup>). Sun and Suo<sup>27</sup> studied the simultaneous vapour generation of zinc and cadmium by atomic fluorescence spectrometry coupled with an intermittent flow generation system. They proved that an appropriate amount of 8-hydroxyquinoline (oxine) or phenanthroline and cobalt enhanced vapour generation.

Owing to the instability of metal vapours, complex systems such as modified spray chambers, Scott-type spray chambers or cross-flow nebulizers have been used to generate vapours and as gas-liquid separators. These options have several drawbacks: they are expensive and precipitation could make difficult the performance of the system. In this work we have studied the vapour generation and determination of some transition and noble metals by ICP-OES, adding 8-

Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Bromatology, Faculty of Chemistry, University of Santiago de Compostela, Avenida de las Ciencias s/n, E-15782 Santiago de Compostela, Spain. E-mail: pbermejo@usc.es; Fax: +34-981 595 012

hydroxyquinoline and cobalt to the reaction medium. A hydrostatic, home-made gas-liquid separator was used and vapours were directly transferred to the plasma using an Ar flow. The study was made using multivariate analysis. In spite of being multielemental techniques, there are not many papers showing the use of chemometrics that have taken into account parameters involved in analysis using ICP-MS,<sup>28</sup> ICP-OES<sup>29,30</sup> or VG-ICP-OES.<sup>31–34</sup>

## Experimental

### Instrumentation

An Optima 3300 DV<sup>TM</sup> ICP-OES spectrometer (PerkinElmer, Norwalk, CT, USA) was used to determine noble and transition metal concentrations. The spectrometer system includes a three channel, software controlled peristaltic pump. A simple vapour generation system was connected to the torch base using a 60 cm PTFE tube and a small Tygon tube. The home-made hydrostatic gas-liquid separator was made of glass and all the connections were made of PTFE tubing of 0.5 mm id, including the 100  $\mu$ L reaction loop.

A cyclonic chamber and a Gem Cone nebulizer (PerkinElmer) were used in order to compare the performance of the vapour generation system with conventional nebulization.

A commercial PTFE membrane gas-liquid separator system (PerkinElmer) was used in some experiments.

A Minipuls 3 Peristaltic Pump (Gilson, Villiers-le-Bel, France) was employed to pump the liquid residue from the gas-liquid separator.

### Reagents and solutions

1000 mg L<sup>-1</sup> stock solutions were purchased from different suppliers: BDH, Poole, UK (cobalt, nickel, silver, tin, arsenic); Fluka, Steinheim, Switzerland (gold); Merck, Darmstadt, Germany (cadmium, chromium, lead, vanadium, zinc); PerkinElmer, Norwalk, USA (copper, iron); Panreac, Barcelona, Spain (manganese, molybdenum), Scharlau Chemie SA, Barcelona, Spain (aluminum). 1000 mg L<sup>-1</sup> antimony stock solution was prepared from an SbCl<sub>3</sub> solid salt (Merck).

69% nitric acid (TMA) from Panreac SA (Barcelona, Spain) and 37% HCl for analysis and NaOH, GR for analysis, ACS, Reag. Ph.Eur. from Merck were used to generate metal hydrides. NaBH<sub>4</sub> (Avocado Research Chemicals Ltd, Heysham, UK) was also used for vapour generation.

8-hydroxyquinoline was purchased from Fluka.

All solutions were prepared with ultra-pure water, specific resistance of 18 M $\Omega$  cm, obtained from a Milli-Q purification system (Millipore Corporation, Massachusetts, USA). All the glassware and material was cleaned using ultra-pure water, left in nitric acid for 48 h and rinsed again with ultra-pure water at least three times. Afterwards, material was stored dry and covered.

### Procedures

**Standards preparation.** Standards were prepared by adding different concentrations of the elements to solutions containing 1 mg L<sup>-1</sup> of Co and 38.6 mg L<sup>-1</sup> of 8-hydroxyquinoline, in order to achieve the maximum sensitivity in determinations. Standards were acidified with nitric or hydrochloric acid. A concentration of 0.43 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> concentration provided the maximum over-all sensitivity for the elements studied.

**Metal determination using HG-ICP-OES.** Vapour generation was performed by mixing acidified standards with 2.2% NaBH<sub>4</sub> stabilized with 0.4% NaOH. Reagents were pumped using the Optima PerkinElmer peristaltic pump and they were mixed in the 100  $\mu$ L reaction loop. Vapours were carried from the gas-liquid separator to the ICP using a 0.74 L min<sup>-1</sup> Ar flow. More details about the system are shown in Fig. 1.

Determinations were performed in the HG system coupled to the ICP-OES using the conditions shown in Table 1.

**Statistical treatment of data.** Obtained data were exported to a Microsoft Excel Datasheet (Microsoft Iberica SRL, Madrid, Spain). STATGRAPHICS Plus 5.0 package (Statistical Graphics Corporation, Maryland, USA) was used to perform multivariate optimization.

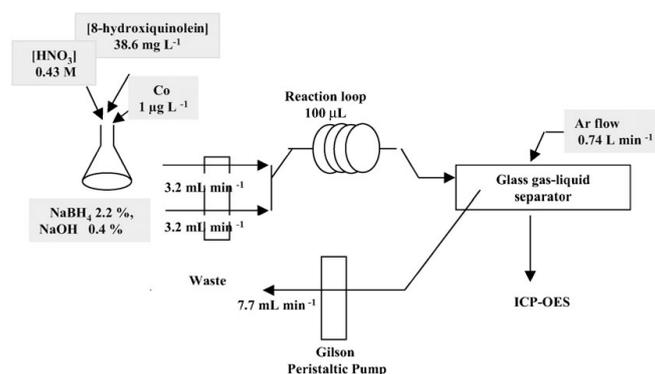


Fig. 1 Diagram of the vapour generation and ICP-OES system.

**Table 1** Operating parameters for vapour generation coupled to ICP-OES

$\lambda_{Ag}/nm$	338.289
$\lambda_{Au}/nm$	242.795
$\lambda_{Cd}/nm$	214.440
$\lambda_{Cu}/nm$	327.393
$\lambda_{Ni}/nm$	231.604
$\lambda_{Zn}/nm$	202.548
Power of plasma generator/W	1350
Outer Ar flow rate/L min <sup>-1</sup>	15
Injection Ar flow rate/L min <sup>-1</sup>	0.74
Intermediate Ar flow rate/L min <sup>-1</sup>	0.5
Viewing height/mm	15 Axial mode
Purge gas flow	Normal
Read delay/s	45
Replicates	4
Integration time/s	5

## Results and discussion

### Preliminary experiments

In preliminary experiments, flow rates, type of gas-liquid separator, reaction coil length and transference tube length were selected.

The sample flow rate and reductant flow rate were the same (3.2 mL min<sup>-1</sup>) whereas the Gilson pump provided a waste flow rate of 7.7 mL min<sup>-1</sup>. Flow rates were selected in order to provide maximum sensitivity and an adequate operation in the gas-liquid separator and to avoid overpressure in the system. A home-made glass gas-liquid separator was used instead of the one from PerkinElmer to avoid the decrease of sensitivity produced because of the deposits in the PTFE membrane. The reaction coil, connections and vapour transfer tubes were kept as short as possible due to the instability of vapour species. A reaction coil with a volume of 100  $\mu$ L was selected. If the coil is longer the inner precipitate coating is not uniform and analytical signals are not reproducible. A 60 cm length PTFE tube and a small piece of Tygon tube were used to transfer vapours to the plasma. Previously, a 120 cm length PTFE transfer tube had been tested but no signals were obtained.

We did not obtain significant signals in relation to conventional nebulization until we introduced 8-hydroxyquinoline and cobalt, and covered the reaction loop completely with precipitate. Cobalt plays a part in covering the tube and 8-hydroxyquinoline showed an enhancement effect for all the elements in preliminary experiments. We carried a univariate experiment under similar conditions to the ones reported by Sun and Suo.<sup>27</sup> Solutions were analysed containing the elements (each element: 1.5 mg L<sup>-1</sup>), cobalt (1 mg L<sup>-1</sup>) and hydrochloric acid (0.37 M). The borohydride concentration was 1.4% (NaOH 0.4%). We tried four different 8-hydroxyquinoline concentrations: 3, 10, 20, 30 and 300 mg L<sup>-1</sup>. The largest analytical signals were obtained at 20 mg L<sup>-1</sup> (Ag, Au, Cu, Ni). Similar results were obtained for Zn in concentrations ranging from 10 to 30 mg L<sup>-1</sup>, whereas the best signal for Cd was obtained between 30 and 300 mg L<sup>-1</sup>. Moreover, for the first time we obtained reproducible signals comparable to the ones from conventional nebulization for Zn and Cd. Therefore, we decided to introduce these modifiers in our experimental design.

### Optimization of operational variables

**Selection of main factors affecting determination.** Main factors affecting vapour formation and determination were selected using a 2<sup>6-2</sup> factorial design plus two additional points in the centre of the experimental domain. The design was run in a single block and studied the effects of 6 factors in 18 experiments. Four degrees of freedom were available in order to estimate the experimental error.

The aim of the study was to obtain the combination of factors which provided the best blank corrected net intensity of the emission line for each metal. Evaluated factors were: [NaBH<sub>4</sub>] (A), [Co] (B), [8-hydroxyquinoline]  $\equiv$  [oxine] (C), injection Ar flow (D), type of acid (E) and [acid] (F). The experimental design, including levels of the factors, is shown in Table 2. Blank corrected net intensity of emission line was estimated by measuring reagent blanks in triplicate and standards containing 1.5 mg L<sup>-1</sup> of the elements (Ag, Au, Cd, Cu, Ni and Zn) in triplicate. Blank corrected net intensity of emission line values were in the following ranges for the most sensitive emission lines: 128.0–11 801.0 (Ag 328.068 nm), 45.2–4160.2 (Ag 338.289 nm), 427.3–4737.4 (Au 242.795 nm), 255.2–2463.2 (Au 267.595 nm), 630.5–34 432.8 (Cd 214.440 nm), 641.4–27 866.9 (Cd 226.502 nm), 1604.6–16 768.0 (Cu 324.752 nm), 1057.6–10 837.0 (Cu 327.393 nm), 59.7–1735.7 (Ni 231.604 nm), 144.5–3657.1 (Ni 232.003 nm), 202.4–12 684.0 (Zn 202.548 nm), 391.5–11 056.4 (Zn 213.857 nm).

First order Pareto charts for the most sensitive analytical lines of each element are shown in Fig. 2. Parameters affecting analysis in the conditions studied were: [8-hydroxyquinoline]  $\equiv$  [oxine] (for Au, Ni and Zn), Ar flow (Au, Ag, Ni and Zn), type of acid, [acid] (Cd) and borohydride concentration (second order Pareto charts). Nitric acid increased vapour generation of Au, Cd and Cu, whereas hydrochloric acid only improved the signal for Ag. Therefore, nitric acid was selected as the reaction medium in later determinations. The cobalt concentration was not significant in the analysis in the concentration range studied and, therefore, the parameter was fixed at its low level value: 1 mg L<sup>-1</sup>.

**Table 2** Experimental design for main factor selection (2<sup>6-2</sup> factorial design plus two additional points)

Experiment	[NaBH <sub>4</sub> ] (%)	[Co]/ mg L <sup>-1</sup>	[Oxine]/ mg L <sup>-1</sup>	Ar/L min <sup>-1</sup>	Acid	[Acid]/ M
1	1.5	2	110	0.9	HCl	0.35
2	1	1	20	0.6	HCl	0.25
3	2	1	20	0.6	HNO <sub>3</sub>	0.25
4	1	3	20	0.6	HNO <sub>3</sub>	0.45
5	2	3	20	0.6	HCl	0.45
6	1	1	200	0.6	HNO <sub>3</sub>	0.45
7	2	1	200	0.6	HCl	0.45
8	1	3	200	0.6	HCl	0.25
9	2	3	200	0.6	HNO <sub>3</sub>	0.25
10	1	1	20	1.2	HCl	0.45
11	2	1	20	1.2	HNO <sub>3</sub>	0.45
12	1	3	20	1.2	HNO <sub>3</sub>	0.25
13	2	3	20	1.2	HCl	0.25
14	1	1	200	1.2	HNO <sub>3</sub>	0.25
15	2	1	200	1.2	HCl	0.25
16	1	3	200	1.2	HCl	0.45
17	2	3	200	1.2	HNO <sub>3</sub>	0.45
18	1.5	2	110	0.9	HNO <sub>3</sub>	0.35

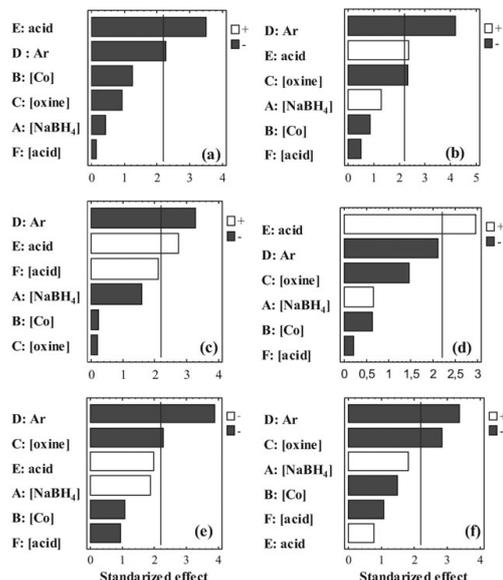


Fig. 2 First order Pareto charts: (a) Ag 338.289 nm; (b) Au 242.795 nm; (c) Cd 214.440 nm; (d) Cu 327.393 nm; (e) Ni 341.604 nm; (f) Zn 213.857 nm.

#### Optimization of factors for individual metal determination.

According to results obtained in the screening design, a new experimental design was carried out. Twenty six experiments belonging to a compositional orthogonal  $2^4 +$  star design

Table 3 Orthogonal composite design  $2^4 +$  star

Experiment	[HNO <sub>3</sub> ]/M	[Oxine]/mg L <sup>-1</sup>	[NaBH <sub>4</sub> ] (%)	Ar/L min <sup>-1</sup>
1	0.45	135	1.5	0.65
2	0.3	70	1	0.45
3	0.6	70	1	0.45
4	0.3	200	1	0.45
5	0.6	200	1	0.45
6	0.3	70	2	0.45
7	0.6	70	2	0.45
8	0.3	200	2	0.45
9	0.6	200	2	0.45
10	0.3	70	1	0.85
11	0.6	70	1	0.85
12	0.3	200	1	0.85
13	0.6	200	1	0.85
14	0.3	70	2	0.85
15	0.6	70	2	0.85
16	0.3	200	2	0.85
17	0.6	200	2	0.85
18	0.23	135	1.5	0.65
19	0.67	135	1.5	0.65
20	0.45	38.6	1.5	0.65
21	0.45	231.4	1.5	0.65
22	0.45	135	0.76	0.65
23	0.45	135	2.24	0.65
24	0.45	135	1.5	0.35
25	0.45	135	1.5	0.95
26	0.45	135	1.5	0.65

Table 4 Optimized variables values for metal determination

	[Acid]/M	[Oxine]/mg L <sup>-1</sup>	[NaBH <sub>4</sub> ] (%)	Ar/L min <sup>-1</sup>
Ag	0.23	231.2	1.6	0.64
Ag	0.23	231.0	1.6	0.64
Au	0.23	38.6	1.9	0.67
Au	0.23	44.5	1.9	0.69
Cd	0.67	231.4	2.2	0.70
Cd	0.67	230.5	2.2	0.85
Cu	0.45	39.5	2.2	0.75
Cu	0.46	38.6	2.2	0.76
Ni	0.42	38.6	2.2	0.78
Ni	0.39	38.6	2.2	0.79
Zn	0.35	38.6	2.2	0.71
Zn	0.33	38.6	2.2	0.75

were performed to select the maximum blank corrected net intensity of the emission line in order to determine each element. Experimental design is shown in Table 3 and 11 degrees of freedom were available to calculate the experimental error. Table 4 shows the optimized value of the variables to determine each element separately. The models obtained explain a percentage of data variability ranging from 78% (for Au) to 91.4% (for Cu).

#### Optimization of factors for simultaneous metal determination.

The optimum conditions for simultaneous determination were obtained by maximizing the overall desirability function  $D$ . For each element response, a desirability function assigns numbers between 0 and 1 to values (maximum response corresponds to maximum desirability = 1). Overall desirability is a combination of individual desirabilities which provides a similar weight response to each element and its maximum value is 1. The optimum values of studied factors were: [HNO<sub>3</sub>], 0.43 M; [8-hydroxyquinoline], 38 mg L<sup>-1</sup>; [NaBH<sub>4</sub>], 2.24%; and injection Ar flow rate, 0.74 L min<sup>-1</sup>. Ag was excluded from the estimation due to the low blank corrected net intensity of the emission line and its very different optimum conditions compared with those found for other metals. Despite that, Ag can also be measured in the optimized conditions.

Diagrams in Fig. 3 include the desirability variation as a function of parameters taken in pairs. It is obvious that sample acidity is a fundamental parameter in optimization, and there is an optimum Ar flow to carry out determinations without losing an important amount of signal.

Pohl<sup>19</sup> wrote a review about the factors affecting the generation of metal hydrides. Results are difficult to compare because of the different reaction conditions (concentrations of borohydride and NaOH, flow rates, generation devices...). Vapours are generated in a narrow range of concentration (0.1–2 M) and the optimum concentration of borohydride ranges from 0.1% to the most commonly applied 1% (m/v). Flow rates of carrier gas in bibliography range from 0.002 L min<sup>-1</sup> to 0.63 L min<sup>-1</sup>. Therefore, our results agree with those in the bibliography regarding acid concentration, but we used higher reductant concentration and argon flows. The performance of the gas–liquid separator is very important to avoid overpressure in the system when increasing the borohydride concentration and the carrier Ar flow must be sufficient to provide plasma stability.

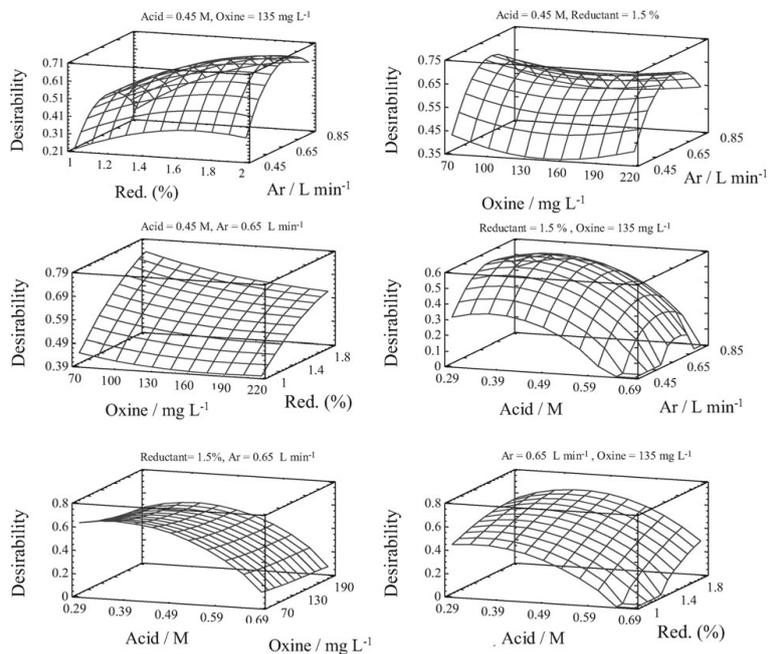


Fig. 3 Desirability plots: response function depending on two of the factors, keeping the other two constant.

#### Analytical performance of the system

**Calibration curves.** Table 5 shows calibration graphs that were obtained when using optimum parameters for simultaneous metal analysis by vapour generation (VG). Table 5 includes calibration graphs obtained using conventional sample introduction (instrument recommended conditions: cyclonic chamber and PerkinElmer Gem Cone nebulizer; Ar plasma flow, 15 L min<sup>-1</sup>; auxiliary flow, 0.5 L min<sup>-1</sup>; nebulizer Ar flow, 0.8 L min<sup>-1</sup>; sample flow, 1.5 mL min<sup>-1</sup>). Analyte concentrations in calibrations ranged from 0 to 0.9 mg L<sup>-1</sup>. *I* is the emission intensity and metal concentrations are expressed in mg L<sup>-1</sup>.

Sn was determined simultaneously with the other elements. Concentrations of 0, 0.05, 0.1, 0.2 and 0.3 mg L<sup>-1</sup> were added to standards with concentrations of 0, 0.15, 0.3, 0.6 and 0.9 mg L<sup>-1</sup>. Slope comparison of the calibration graphs with and without Sn was performed using a *t*-test ( $P = 0.05$ ) and no significant difference was found. Although the most sensitive analytical line is Sn 189.227 nm, there is a discrepancy between CVG/PN slope ratios in comparison with other Sn emission lines, probably due to the low sensitivity obtained for the conventional determination.

Slopes of calibration graphs for metal vapour generation were larger than those obtained with the cyclonic nebulizer (rates ranging from 1.5 for Ag 243.778 to 2.6 for Cd 214.440).

**Limits of detection.** Table 5 shows limits of detection for selected analytical lines, using conventional nebulization

(cyclonic spray chamber and PerkinElmer Gen Cone nebulizer) or vapour generation. The limit of detection (LOD) was defined as the element concentration corresponding to 3 times the standard deviation of the blanks. It was calculated by analyzing 11 reagent blanks, which were subjected to vapour generation and metal determination in the estimated global optimum conditions. The limit of quantification (LOQ) would be defined as the element concentration corresponding to 10 times the standard deviation of reagents blank.

Analytical figures of merit have improved drastically in recent years for metal vapour generation.<sup>19</sup> LODs have decreased from mg L<sup>-1</sup> using QT-AAS or GF-AAS to µg L<sup>-1</sup> using ICP-OES or AFS, and even less than µg L<sup>-1</sup> with ICP-MS. Limits of detection provided in this study are in an acceptable range for a vapour multi-element ICP-OES experiment. Most of the calculated detection limits using vapour generation were under 10 µg L<sup>-1</sup>. These values were obtained using optimum conditions for simultaneous determination of the elements, and they could be improved for each element considering its individual optimum. The detection limits for Ag are the worst because standards were prepared using nitric acid instead of hydrochloric acid. However, the limits of detection are similar to or less than those obtained by using cyclonic nebulization (except for Cd).

**Evidence for vapour generation species.** NaBH<sub>4</sub> solution was replaced with a solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, introduced in the vapour generation system and mixed with an acidified standard.<sup>2</sup> No signals from transition or noble metals were obtained. If the

**Table 5** Calibration graphs using conventional nebulization (cyclonic spray chamber and PerkinElmer Gem Cone nebulizer) or vapour generation in optimized conditions for simultaneous metal analysis. Limits of detection and RSDs (%)<sup>a</sup> for selected analytical lines

Ag 243.778 nm	$I = 425.2 [\text{Ag}] - 1.9$	$r = 0.999$	LOD = 94.7 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.5%
	$I = 632.6 [\text{Ag}] - 6.9$	$r = 0.998$	LOD = 50.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	7.7%
Au 242.795 nm	$I = 3035.2 [\text{Au}] - 79.0$	$r = 0.998$	LOD = 20.5 $\mu\text{g L}^{-1}$	1.4%
	$I = 5155.9 [\text{Au}] - 24.9$	$r = 0.999$	LOD = 6.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	2.9%
Au 267.595 nm	$I = 2435.6 [\text{Au}] + 5.9$	$r = 0.999$	LOD = 20.8 $\mu\text{g L}^{-1}$	1.9%
	$I = 4125.7 [\text{Au}] + 275.8$	$r = 0.999$	LOD = 8.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	2.5%
Cd 214.440 nm	$I = 6396.5 [\text{Cd}] - 16.9$	$r = 0.999$	LOD = 2.7 $\mu\text{g L}^{-1}$	2.7%
	$I = 16432.0 [\text{Cd}] + 907.7$	$r = 0.995$	LOD = 8.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	8.5%
Cd 226.502 nm	$I = 6428.5 [\text{Cd}] - 22.7$	$r = 0.999$	LOD = 2.1 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.6%
	$I = 15865.0 [\text{Cd}] + 877.2$	$r = 0.995$	LOD = 6.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	5.0%
Cu 324.752 nm	$I = 14389.0 [\text{Cu}] + 30.2$	$r = 0.999$	LOD = 5.0 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.9%
	$I = 24589.0 [\text{Cu}] + 372.1$	$r = 0.999$	LOD = 3.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	3.1%
Cu 327.393 nm	$I = 12069.0 [\text{Cu}] + 1414.9$	$r = 0.999$	LOD = 7.9 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.7%
	$I = 20113.0 [\text{Cu}] + 2760.8$	$r = 0.999$	LOD = 4.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	3.0%
Ni 231.604 nm	$I = 3109.0 [\text{Ni}] + 12.5$	$r = 0.999$	LOD = 6.4 $\mu\text{g L}^{-1}$	2.0%
	$I = 5913.3 [\text{Ni}] - 150.3$	$r = 0.998$	LOD = 3.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	4.1%
Ni 232.003 nm	$I = 1303.7 [\text{Ni}] - 30.4$	$r = 0.999$	LOD = 21.1 $\mu\text{g L}^{-1}$	1.3%
	$I = 2307.0 [\text{Ni}] - 87.3$	$r = 0.997$	LOD = 5.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	4.3%
Sn 189.927 nm	$I = 84.7 [\text{Sn}] - 0.5$	$r = 0.993$	LOD = 77.2 $\mu\text{g L}^{-1}$	33.3%
	$I = 4010.3 [\text{Sn}] + 90.9$	$r = 0.996$	LOD = 2.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	1.2%
Sn 235.485 nm	$I = 438.2 [\text{Sn}] + 64.9$	$r = 0.998$	LOD = 91.7 $\mu\text{g L}^{-1}$	9.9%
	$I = 5542.4 [\text{Sn}] + 183.2$	$r = 0.996$	LOD = 4.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	1.5%
Sn 283.998 nm	$I = 1689.9 [\text{Sn}] + 138.4$	$r = 0.999$	LOD = 20.4 $\mu\text{g L}^{-1}$	20.4%
	$I = 14772.0 [\text{Sn}] + 523.1$	$r = 0.995$	LOD = 4.3 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	1.5%
Zn 202.548 nm	$I = 5514.8 [\text{Zn}] + 47.4$	$r = 0.999$	LOD = 2.5 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.5%
	$I = 13601.0 [\text{Zn}] - 335.8$	$r = 0.999$	LOD = 0.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	5.8%
Zn 213.857 nm	$I = 2885.7 [\text{Zn}] + 36.7$	$r = 0.999$	LOD = 4.4 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.7%
	$I = 11951.0 [\text{Zn}] - 267.2$	$r = 0.999$	LOD = 1.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	5.8%
Co 228.616 nm	$I = 1104.1 [\text{Co}] - 454.2$	$r = 0.998$	LOD = 26.1 $\mu\text{g L}^{-1}$	1.1%
	$I = 2770.3 [\text{Co}] - 401.8$	$r = 1.000$	LOD = 184.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	5.5%
Cr 267.716 nm	$I = 8902.8 [\text{Cr}] - 261.2$	$r = 0.999$	LOD = 5.2 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.7%
	$I = 225.2 [\text{Cr}] - 84.7$	$r = 0.996$	LOD = 265.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	25.0%
Fe 238.204 nm	$I = 5468.0 [\text{Fe}] + 5.6$	$r = 0.999$	LOD = 4.5 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.8%
	$I = 3803.5 [\text{Fe}] - 335.5$	$r = 0.998$	LOD = 7.4 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	6.9%
Fe 259.939 nm	$I = 15213.0 [\text{Fe}] + 155.68$	$r = 0.999$	LOD = 2.8 $\mu\text{g L}^{-1}$	0.7%
	$I = 10377 [\text{Fe}] + 769.1$	$r = 0.997$	LOD = 7.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	7.7%
Mo 202.031 nm	$I = 882.8 [\text{Mo}] + 0.7$	$r = 0.999$	LOD = 23.7 $\mu\text{g L}^{-1}$	2.7%
	$I = 116.9 [\text{Mo}] + 3.8$	$r = 0.994$	LOD = 119.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (VG)	16.8%

<sup>a</sup> RSDs (%) 0.1 mg L<sup>-1</sup> for Sn, 1.3 mg L<sup>-1</sup> for Co and 0.3 mg L<sup>-1</sup> for other elements.

generation of an aerosol took place, comparable quantities of analyte would be transported to the ICP. This experiment showed that aerosol did not arrive at the torch and, therefore, the existence of volatile species was demonstrated: transport in the aerosol does not contribute to the detection of elements in the studied conditions.

Another experiment was performed: vapour generation of a multi-elemental solution also containing 2 mg L<sup>-1</sup> of Ca and 2 mg L<sup>-1</sup> of Mg was studied. No Ca or Mg signals different from the blank were obtained, and therefore it can be affirmed that there is no contribution of the aerosol to signals originating from chemical vapour generation for any of the metals. With regard to the assessment of efficiency of chemical vapour generation, it is a difficult parameter to estimate when using ICP-OES or ICP-MS and values from bibliography are very different.<sup>35</sup> Frequently, a comparison is made with conventional pneumatic nebulization, where sampling introduction efficiency is low. The following values were obtained comparing slopes with the assumption that the efficiency of our nebulizer would be around 1% and taking flows into account (3.2 versus 1.5 mL min<sup>-1</sup>): 0.7% (Ag), 0.8% (Au), 1.2% (Cd), 0.8% (Cu), 0.85% (Ni), 5.0% (Sn), 1.1% (Zn). Values were calculated for Co (1.2%), Cr (0.01%), Fe (0.35%) and Mo (0.06%), as well.

**Precision.** Precision was estimated by applying the method to 11 sample replicates of standards with metal concentrations of 0.3 mg L<sup>-1</sup> for Ag, Au, Cd, Cu, Ni, Zn, and 0.1 mg L<sup>-1</sup> for Sn. Average intensities and standard deviations were calculated, and afterwards relative standard deviations (RSDs) were used to evaluate precision. Values were obtained for elements: selected lines and results are shown in Table 5, together with values for Cr, Fe, Mo and Co which formed vapours.

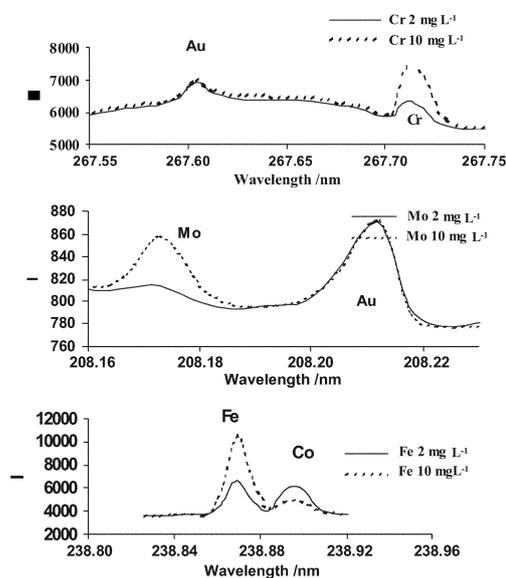
RSDs are bigger than those obtained using a cyclonic nebulizer (obtained values ranged from 0.5% for Zn to 2.0% for Ni) and they are similar to or even better (Cu, Ni) than those obtained in other vapour generation studies.<sup>19</sup> The optimized method RSDs (%) were lower than 10% and therefore they can be considered acceptable: they include vapour generation and determination by ICP-OES.

**Interference study.** The effect of several hydride forming elements (As, Sb, Sn) and transition metal ions (Fe, Cr, Mn, Mo, Pb, Ni, Cd, Au, Cu, Zn and Co) was investigated by adding 2 or 10 mg L<sup>-1</sup> of the each interferent to standard solutions containing 0.15 mg L<sup>-1</sup> of Ag, Au, Cd, Cu, Fe, Ni and Zn and 0.05 mg L<sup>-1</sup> of Sn. Ag was added only at a level of 2 mg L<sup>-1</sup> because of the formation of precipitates when using bigger concentrations.

**Table 6** Interference study: effect of interferents on selected analyte lines<sup>a</sup>

Interferent	Ag 243.778 nm	Au 242.795 nm	Cd 214.440 nm	Cu 324.752 nm	Ni 231.604 nm	Sn 189.927 nm	Zn 202.548 nm
[Ag] = 2 mg L <sup>-1</sup>		<b>51.7</b>	104.3	99.2	106.6	98.2	107.8
[Al] = 2 mg L <sup>-1</sup>	90.9	99.6	98.2	100.8	107.2	100.4	105.4
[Al] = 10 mg L <sup>-1</sup>	93.2	90.2	<b>87.1</b>	91.3	97.5	96.7	100.0
[As] = 2 mg L <sup>-1</sup>	<b>78.9</b>	104.0	90.4	104.1	96.8	99.3	106.9
[As] = 10 mg L <sup>-1</sup>	<b>73.6</b>	91.0	94.7	98.6	95.7	99.8	107.0
[Au] = 2 mg L <sup>-1</sup>	<b>73.0</b>		<b>69.7</b>	88.0	<b>68.6</b>	<b>77.0</b>	96.7
[Au] = 10 mg L <sup>-1</sup>	<b>45.7</b>		<b>12.5</b>	<b>5.4</b>	<b>10.9</b>	<b>54.1</b>	<b>12.3</b>
[Cd] = 2 mg L <sup>-1</sup>	<b>149.6</b>	98.1		95.0	<b>214.0</b>	102.7	<b>78.2</b>
[Cd] = 10 mg L <sup>-1</sup>	<b>154.4</b>	<b>48.5</b>		<b>48.7</b>	<b>227.7</b>	102.5	<b>47.0</b>
[Co] = 2 mg L <sup>-1</sup>	92.1	99.1	101.5	99.8	<b>78.5</b>	97.0	101.1
[Co] = 10 mg L <sup>-1</sup>	<b>58.8</b>	<b>49.1</b>	<b>69.6</b>	<b>51.9</b>	<b>31.3</b>	96.1	<b>58.5</b>
[Cr] = 2 mg L <sup>-1</sup>	103.4	104.2	107.2	99.4	95.4	98.0	95.5
[Cr] = 10 mg L <sup>-1</sup>	104.1	101.3	109.8	107.9	106.8	99.5	103.5
[Cu] = 2 mg L <sup>-1</sup>	<b>65.4</b>	<b>30.9</b>	<b>41.7</b>		<b>46.1</b>	101.4	73.6
[Cu] = 10 mg L <sup>-1</sup>	<b>65.2</b>	<b>5.2</b>	<b>13.5</b>		<b>12.1</b>	<b>71.1</b>	13.2
[Mn] = 2 mg L <sup>-1</sup>	99.4	97.2	99.5	106.6	108.5	98.8	99.3
[Mn] = 10 mg L <sup>-1</sup>	107.9	100.6	94.7	101.0	109.8	98.1	109.1
[Mo] = 2 mg L <sup>-1</sup>	108.3	97.3	96.7	106.2	108.0	100.6	108.7
[Mo] = 10 mg L <sup>-1</sup>	101.0	101.1	92.6	109.9	109.9	99.1	109.4
[Fe] = 2 mg L <sup>-1</sup>	96.7	95.5	91.2	96.9	106.4	100.4	108.5
[Fe] = 10 mg L <sup>-1</sup>	96.5	<b>74.2</b>	<b>77.0</b>	<b>79.9</b>	98.4	94.6	95.7
[Ni] = 2 mg L <sup>-1</sup>	<b>79.8</b>	<b>20.5</b>	<b>26.8</b>	<b>15.0</b>		<b>64.6</b>	<b>21.1</b>
[Ni] = 10 mg L <sup>-1</sup>	<b>145.3</b>	<b>9.2</b>	<b>11.7</b>	<b>6.7</b>		<b>27.2</b>	<b>5.3</b>
[Pb] = 2 mg L <sup>-1</sup>	93.9	<b>57.5</b>	<b>75.4</b>	<b>73.2</b>	106.2	100.9	<b>55.6</b>
[Pb] = 10 mg L <sup>-1</sup>	93.4	<b>31.9</b>	<b>50.3</b>	<b>43.5</b>	<b>67.4</b>	99.6	<b>29.3</b>
[Sb] = 2 mg L <sup>-1</sup>	90.3	85.0	100.6	95.8	99.7	95.0	91.7
[Sb] = 10 mg L <sup>-1</sup>	100.3	85.6	<b>66.6</b>	<b>77.7</b>	29.2	96.3	<b>67.7</b>
[Sn] = 2 mg L <sup>-1</sup>	107.9	102.3	107.7	95.1	<b>135.4</b>		97.8
[Sn] = 10 mg L <sup>-1</sup>	106.3	94.4	107.9	92.0	<b>124.4</b>		91.3
[Zn] = 2 mg L <sup>-1</sup>	110.0	90.3	98.7	106.5	<b>149.2</b>	96.2	
[Zn] = 10 mg L <sup>-1</sup>	107.7	<b>64.5</b>	108.6	85.5	108.5	97.7	

<sup>a</sup> Percentage recoveries of the signal after interferent addition. Analyte concentration level 0.150 mg L<sup>-1</sup>, except for Sn: 0.050 mg L<sup>-1</sup>.



**Fig. 4** Observed peaks for: (a) chromium, (b) molybdenum, (c) iron and cobalt.

The effect on emission signal is shown in Table 6. The intensities were average values of three repeated measurements.

Line overlaps were checked to detect a possible increase of the ratios of metal line intensity due to the presence of a given interferent. Spectral interferences were observed (As 228.811 nm and Cd 288.802 nm; 231.590 nm and Ni 231.604 nm). These interferences can be easily detected and eliminated using more than one analytical line to carry out the determination. Chemical interferences during vapour generation were more significant, especially the effect of Ni or Cu on the intensities of emission lines.

During the interference study we were able to observe the presence of more metals forming vapours in the optimized conditions. Fig. 4 shows the signals obtained for two levels of added interferent. These metals were iron, chromium and molybdenum, together with cobalt. It must be stressed that Pohl and Zyrnicki<sup>20</sup> were the only ones who had mentioned the existence of volatile species of chromium before. We found two references regarding volatile species of iron,<sup>20,36</sup> but we did not find any information in the literature about reaction with borohydride to generate molybdenum volatile species. Calibrations for these elements were performed and detection limits and RSDs ( $n = 11$ ) were calculated (Table 5). The method was sensitive for Fe but performance was worse for molybdenum and chromium. Calibration concentrations ranged from 0 to 0.9 mg L<sup>-1</sup>, reproducibility was calculated for a 0.3 mg L<sup>-1</sup> standard ( $n = 11$ ). No signal was obtained when

borohydride was replaced with a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution. Table 5 shows calibration graph equations, DLs and RSDs for Co (concentrations ranging from 1 to 1.9 mg L<sup>-1</sup>). We did not check whether coating the surface of the coil reactor with other metals could lead to a signal enhancement.

Additives modify the reactivity and selectivity of tetrahydroborate.<sup>37</sup> Thus, it is believed that 8-hydroxyquinoline interacts with nascent borane to give a cyclic dihydride phenolborinic ester, or forms  $\pi$ -bond intermediate complexes with vapour-forming elements which favour reaction with sodium tetrahydroborate. Moreover, 8-hydroxyquinoline improves the physical properties of solutions, such as viscosity and surface tension. On the other hand, Co(II) reacts to form unstable volatile species and cobalt hydride boride precipitates. Decomposition of unstable cobalt volatile species would quench the decomposition of Zn and Cd hydrides in the transport process (co-hydride enhancement). Cobalt borides are believed to act as a catalyst, improving hydrogenation processes and accelerating vapour generation speed.<sup>27</sup>

It would be desirable to increase detection limits, which could be achieved by experimenting with different designs of gas-liquid separator. In our experience, the main problem when obtaining vapours is the existence of interferences in the reaction with the borohydride. Therefore, in the near future, work will have to be directed to searching for more selectivity in the reactions, controlling the reaction medium more efficiently.

## Conclusions

A chemical vapour generation method for simultaneous measurement of Ag, Au, Cd, Cu, Ni and Zn, using ICP-OES, was developed. Vapour species of Co, Cr, Fe and Mo were observed as well. A simple vapour generation system was used and the method shows good linearity, precision (RSD < 10%) and limits of detection less than 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  for Au, Cd, Cu, Fe, Ni, Sn and Zn. The detection limit for Ag is 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ . The main drawback of the method is the cross-interference of metals when reacting with borohydride. It is very important to attract attention to the fact that the real challenge in metallic vapour generation seems to be the reduction of this kind of problem.

## Acknowledgements

Elena Peña-Vázquez acknowledges the Government of Galicia for her contract in the Isidro Parga Pondal Program.

## References

1 R. E. Sturgeon, X. Guo and Z. Mester, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, **382**, 881–883.

2 A. S. Luna, R. E. Sturgeon and R. C. De Campos, *Anal. Chem.*, 2000, **72**, 3523–3531.  
3 Y. L. Feng, J. W. Lam and R. E. Sturgeon, *Analyst*, 2001, **126**, 1833–1837.  
4 A. S. Luna, H. Borges-Pereira, I. Takase, R. Araújo-Gonçalves, R. E. Sturgeon and R. Calixto de Campos, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2002, **57**, 2047–2056.  
5 Y. L. Feng, R. E. Sturgeon and J. W. Lam, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 1435–1442.  
6 Y. L. Feng, J. W. Lam and R. E. Sturgeon, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, **59**, 667–675.  
7 Y. L. Feng, R. E. Sturgeon, J. W. Lam and A. D'Ulivo, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 255–265.  
8 T. Matoušek and R. E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 487–494.  
9 T. Matoušek and R. E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, **19**, 1014–1016.  
10 S. Xu and R. E. Sturgeon, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2005, **60**, 101–107.  
11 R. E. Sturgeon, J. Liu, V. J. Boyko and V. T. Loung, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 1883–1887.  
12 S. Xu, R. E. Sturgeon, Y. Guo, W. Zhang and H. Zhao, *Ann. Chim.*, 2005, **95**, 491–499.  
13 Y. L. Feng, R. E. Sturgeon and J. W. Lam, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 635–640.  
14 T. Matoušek, J. Dědina and M. Vobecky, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 52–56.  
15 J. Marrero and P. Smichowski, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, **374**, 196–202.  
16 S. Cerutti, S. Moyano, J. Marrero, P. Smichowski and L. D. Martinez, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 559–561.  
17 P. Smichowski, S. Farias and S. Pérez Arisnabarreta, *Analyst*, 2003, **128**, 779–785.  
18 X. Duan, R. L. McLaughlin, I. D. Brindle and A. Conn, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 227–231.  
19 P. Pohl, *Trends Anal. Chem.*, 2004, **23**, 21–27.  
20 P. Pohl and W. Zyrnicki, *Anal. Chim. Acta*, 2001, **429**, 135–143.  
21 P. Pohl and W. Zyrnicki, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, **16**, 1442–1445.  
22 P. Pohl and W. Zyrnicki, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 746–749.  
23 P. Pohl and W. Zyrnicki, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, **18**, 798–801.  
24 X. Du and S. Xu, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 2001, **370**, 1065–1070.  
25 H. Ma, X. Fan and H. Zhou, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, **58**, 33–41.  
26 H. Sun, R. Suo and Y. Lu, *Anal. Chim. Acta*, 2002, **457**, 305–311.  
27 H. W. Sun and R. Suo, *Anal. Chim. Acta*, 2004, **509**, 71–76.  
28 F. Bianchi, M. Careri, M. Maffini, A. Mangia and C. Mucchino, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2003, **17**, 251–256.  
29 J. Chirinos, A. Fernandez and J. Franquiz, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 995–1000.  
30 S. Aguerre, C. Pecheyran and G. Lespes, *Anal. Biochem.*, 2000, **376**, 226–235.  
31 J. F. Magallanes, P. Smichowski and J. Marrero, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2001, **41**, 824–829.  
32 N. Carrión, M. Murillo, E. Montiel and D. Diaz, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2003, **58**, 1375–1389.  
33 M. Grotti, C. Lagomarsino and R. Frache, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 1365–1373.  
34 E. Peña-Vázquez, A. Bermejo-Barrera and P. Bermejo-Barrera, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, **20**, 1344–1349.  
35 T. Matoušek, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, DOI: 10.1007/S00216-006-1017-x.  
36 G. Ertas and O. Y. Ataman, *Appl. Spectrosc.*, 2006, **60**, 423–429.  
37 A. D'Ulivo, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2004, **59**, 793–825.

# Vapor Generation for Metal Determination in Steels Using ICP-OES

E. Peña-Vázquez, J. Villanueva-Alonso, and P. Bermejo-Barrera\*  
Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Bromatology, Faculty of Chemistry,  
University of Santiago de Compostela,  
Avenida das Ciencias s/n, Santiago de Compostela E-15782, Spain

## INTRODUCTION

One of the challenges concerning vapor generation via reaction with sodium borohydride is to develop analytical applications for the determination of transition and noble metal in real samples, while correcting or minimizing interferences (1). Only a small number of papers include data regarding environmental, industrial, or biological materials (2,3). Mainly, validation of the technique was assessed by studying several standard reference materials (SRM).

In a work published in 1996 using ICP-OES as the detector, Sturgeon et al. (4) obtained good agreement with Cu certified values in the analysis of National Research Council of Canada BCSS-1 Marine Sediment and TORT-1 Lobster Hepatopancreas Tissue. Simple aqueous standards were used for calibration. Later, they generated Cu vapors from a diluted acetic acid medium (5) and validated the method using a human hair SRM (GBW 09101 from China National Research Center for Certified Materials, Beijing, P.R. China) and a low steel alloy (SRM 362 from NIST, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA). A 1% KF solution was introduced to mask interferences from the iron matrix in steels.

Marrero, Smichowski et al. (6,7) carried out Ni determination by vapor generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry (VG-ICP-OES) and tested

\*Corresponding author.  
E-mail: pitar.bermejo@usc.es  
Tel.: + 34600 942346  
Fax: +34-981 595012

## ABSTRACT

This study was carried out to explore the application of vapor generation coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry (VG-ICP-OES) to the simultaneous determination of transition and noble metals in steels using an organized media (8-hydroxyquinoline). Therefore, the issue was investigated by analyzing the behavior of a steel standard reference material (SRM 363 chromium-vanadium steel) from the National Institute of Standards and Technology (NIST). Before spectrometric analysis, the samples were digested on a sand hot plate by using a mixture of nitric and hydrochloric acid as digesting agents. Sample pretreatment procedure was optimized to obtain maximum sensitivity. Concentrations to be included in the addition standards were: 256 mg L<sup>-1</sup> of 8-hydroxyquinoline, 0.39 M nitric acid, and 10 mL of volume digest. The method was precise (with RSD <10%) and accurate for Al, Au, Cd, Cu, Mn, Ni, Sn, V, Zn, and Zr.

the method for waters using NIST SRM 1640 and 1643d. This procedure was applied to natural waters after preconcentration of Ni by sorption in a minicolumn packed with activated C at pH 5 (7). In addition, they determined Zn as well (validation using NIST 1643d) (8). In all cases, standard solutions were prepared in HCl acid.

Ertaş and Ataman (9) developed methods for Au determination in ore samples by flow injection vapor generation *in situ* trapping elec-

trothermal atomic absorption spectrometry (FI-VG-IST-ETAAS) and validated them with an ore reference material, MA-1b Gold Ore from the Canadian Reference Materials Program (9) and a Carlin Gold Mine SRM (10). No statistically significant difference was found between the standard addition method and certified values.

Duan et al. (11) studied Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Sn, and Zn determination in low steel alloys SRMs (NIST SRM 362, 363, and 364). Reduction of interferences from iron was accomplished by the use of 2% (v/v) phosphoric acid for the determination of Ag, Au, and Cu. Potassium fluoride was used to reduce interferences from iron in the determination of Co and Ni. Calibration curves were prepared from matrix-matched standards containing iron, the appropriate amount of acid (mixture of nitric and hydrochloric acids), and KF if necessary.

An organized reaction medium was observed to contribute to vapor generation. Thus, DDTC (sodium diethyldithiocarbamate) improved the sensitivity when Au was determined in digests of ore samples by FI-VG-IST-ETAAS. Gold was first isolated on active carbon (12,13), and analysis was performed using the standard addition method. The results were in good agreement with the values obtained by direct ETAAS and flame atomic absorption spectrometry (FAAS). DDTC was also used to quantify Au by vapor generation coupled to atomic fluorescence spectrometry (VG-AFS) (14) in eight geological certified materials (4 soils and 4 gold ores) from the China Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting. Sun et

al. (15) determined Zn accurately by VG-AFS in food certified reference materials (GBW 08509 Standard Defatted Milk Powder and GBW 08503 Wheat Powder), including CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) in the reaction medium. These authors also determined Zn and Cd (16) by VG-AFS and with 8-hydroxyquinoline to improve vapor generation efficiency. Again, several reference materials from the China National Research Center for Certified Materials were analyzed with good agreement between the certified and experimental values. Thus, the standard addition method was used to assess the accuracy in the determination of both metals in peach leaf, tea, cabbage, rice flour, and soil SRMs.

In a previous study (17), we developed a chemical vapor generation method for the simultaneous determination of Ag, Au, Cd, Cu, Ni, and Zn using ICP-OES. Vapor species of Co, Cr, Fe, Sn, and Mo were observed as well. The method showed good linearity, precision (RSD < 10%), and limits of detection below 10 µg L<sup>-1</sup> for Au, Cd, Cu, Fe, Ni, Sn, and Zn, using aqueous standards that included nitric acid, 8-hydroxyquinoline, and 1 mg L<sup>-1</sup> of Co. The detection limit for Ag was 50 µg L<sup>-1</sup>. The main drawback of the method was the cross-interference of metals when reacting with borohydride. Therefore, in this paper we studied the problems that appeared when the method was applied to the analysis of a real steel sample.

The purpose of this study was to simultaneously determine several metals in a digested steel sample by vapor generation with sodium borohydride in an 8-hydroxyquinoline media using ICP-OES.

## EXPERIMENTAL

### Instrumentation

An Optima™ 3300 DV ICP-OES spectrometer including a three-channel, software-controlled peristaltic pump (PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Shelton, CT, USA) was used throughout this work. The vapor generation system was connected to the torch base using a 60-cm PTFE tube and a small Tygon® tube. The home-made hydrostatic gas-liquid separator was made of glass and all connections were made of PTFE tubing (0.5 mm i.d.) including the 100-µL reaction loop. A Minipuls™

3 Peristaltic Pump (Gilson, Villiers-le-Bel, France) was used to pump the liquid waste from the gas-liquid separator. The operating conditions are shown in Table I.

A cyclonic chamber and a PerkinElmer GemCone™ nebulizer were used in order to perform the comparison of the vapor generation system with conventional nebulization. The recommended instrumental conditions are listed in Table I.

Steel samples were weighed using a BP121 model analytical balance (Sartorius, Goettingen, Germany) and digestions were

**TABLE I**  
**Instrumental Conditions**

<b>ICP-OES</b>	
λ Al	308.215 nm
λ Au	242.795 nm
λ Cd	214.440 nm
λ Cr	283.563 nm
λ Cu	327.393 nm
λ Mn	257.610 nm
λ Ni	231.604 nm
λ Sn	189.927 nm
λ V	309.310 nm
λ Zn	213.857 nm
λ Zr	257.139 nm
Power of Plasma generator	1350 W
Ar plasma flow	15 L min <sup>-1</sup>
Nebulizer Ar flow	0.74 L min <sup>-1</sup>
Auxiliary Ar flow	0.5 L min <sup>-1</sup>
Viewing position (plasma center)	15 mm Axial mode
Purge gas flow	Normal
Read delay	45 s
Replicates	4
Integration time	5 s
<b>Vapor Generation</b>	
Reducing agent	2.2% NaBH <sub>4</sub> + 0.4% NaOH
Reducing agent flow rate	1.5 mL min <sup>-1</sup>
Sample flow rate	1.5 L min <sup>-1</sup>
Waste flow rate	7.7 mL min <sup>-1</sup>
<b>Conventional Nebulization</b>	
Sample flow rate	1.5 L min <sup>-1</sup>

performed using a model PL-3920 sand hot plate (Raypa, Barcelona, Spain).

### Reagents and Standard Solutions

Stock solutions (1000 mg L<sup>-1</sup>) were purchased from different suppliers: BDH, Poole, UK (Co, Ni, Sn); Fluka, Steinheim, Switzerland (Au); Merck, Darmstadt, Germany (Ca, Cd, Cr, V, Zn); PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Shelton, CT, USA (Cu, Fe, Mg); Panreac, Barcelona, Spain (Mn), and Scharlau Chemie SA, Barcelona, Spain (Al). A Zr standard solution (1008.6 mg L<sup>-1</sup>) was prepared in 2% nitric acid from ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O (Merck, Darmstadt, Germany).

The NIST SRM 363 (chromium-vanadium steel-modified) was obtained from the National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD, USA). The SRM is in the form of chips sized between 0.5 mm and 1.18 mm.

A 37% HCl for analysis from Merck (Darmstadt, Germany) was used for sample digestion. A 69% nitric acid (TMA) was purchased from Panreac SA (Barcelona, Spain) and was used to digest the steel sample and to generate vapors. NaBH<sub>4</sub> (Avocado Research Chemicals Ltd., Heysham, UK), NaOH, GR for analysis, ACS, Reag. Ph.Eur. (Merck, Darmstadt, Germany) and 8-hydroxyquinoline (Fluka, Steinheim, Switzerland) were also used for vapor generation.

Ultrapure water, resistivity 18 mΩ cm, was obtained from a Milli-Q™ Water Purification System (Millipore, Bedford, MA, USA). All glassware was washed and kept in 10% (v/v) nitric acid for at least 48 hours. Finally it was rinsed three times with ultrapure water, stored dry, and covered before use.

### Sample Pretreatment

Portions of 0.0150 g of steel were weighed into a 50 mL Erlen-

meyer vessel and digested on a hot plate using a 10 mL mixture of 1HCl + 3 HNO<sub>3</sub> (20%) until near dryness (11). The solutions were transferred into 250 mL volumetric flasks in order to obtain 1g/L steel digestion solution.

Finally, 10 mL of the digested sample was adjusted to its final volume (25 mL) by addition of ultrapure water. For Sn, a different dilution was necessary, and 5 mL of digested sample solutions were employed.

### Standards Preparation

Standards were prepared by adding different concentrations of elements (from 0 to 4.8 mg L<sup>-1</sup>, except for Sn from 0 to 0.4 mg L<sup>-1</sup>) to solutions containing 10 mL of digested samples (5 mL for Sn), 1 mg L<sup>-1</sup> of Co, and 256 mg L<sup>-1</sup> of 8-hydroxyquinoline, in order to achieve maximum sensitivity in the determinations. Standards were acidified with 0.39 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>.

### Element Determination Using VG-ICP-OES

The vapor generation system was previously described (17). Vapor generation was carried out by mixing acidified samples with 2.2% NaBH<sub>4</sub> stabilized with 0.4% NaOH. Reagents were mixed in the 100 μL reaction loop and vapors were extracted from the gas-liquid separator to the ICP torch using a 0.74 L min<sup>-1</sup> Ar flow. Determinations were performed with the VG system coupled to the ICP-OES using the operating conditions listed in Table I. Wavelengths are those recommended by the ICP software based on line sensitivities and freedom from interferences.

### Statistical Treatment of Data

All data were exported to a Microsoft® Excel® Datasheet (Microsoft Iberica SRL, Madrid, Spain). STATGRAPHICS Plus 5.0 package (Statistical Graphics Corporation, Rockville, MD, USA) was

used to develop and examine the experimental designs and to perform multivariate optimization.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Preliminary Experiments

In the previous work (17), aqueous standards were prepared by adding different concentrations of the selected elements to solutions containing 1 mg L<sup>-1</sup> of Co to condition the system and 38.6 mg L<sup>-1</sup> of 8-hydroxyquinoline in order to achieve the maximum sensitivity in the determinations. Standards were acidified with 0.43 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. This acid concentration provided the maximum over-all sensitivity for the studied elements (Au, Cd, Cu, Ni, and Zn). The volatile species Mn, Cr, and Fe were observed as well.

A preliminary experiment was performed to study the effect of 8-hydroxyquinoline concentration to reduce metal cross-interference in vapor generation. Amounts of 0, 38, 300, 1000, and 2000 mg L<sup>-1</sup> of 8-hydroxyquinoline were added to solutions containing 0.15 mg L<sup>-1</sup> of Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Zn and 0.05 mg L<sup>-1</sup> of Sn. A 10 mg L<sup>-1</sup> amount of Ni or Cu was introduced because of strong interferences in vapor generation. Concentrations between 300 and 1000 mg L<sup>-1</sup> were selected to minimize Cu or Ni interferences, although a decrease in sensitivity was observed.

### Selection of Determination Conditions: Experimental Design

An experimental design was proposed to select optimum conditions to carry out element determinations in the NIST SRM 363 Steel. Experimental designs have been previously used to optimize vapor generation conditions with good results (18,19). The evaluated metals were Au, Cr, Cu, Ni, and Sn, which were studied in a previous work (17) and were pre-

sent in the SRM. Sixteen experiments corresponding to a compositional orthogonal  $2^3 + \text{star}$  design + 2 experiments in the center of the experimental domain were carried out. The number of experiments was suitable to obtain enough information on the simultaneous determination of Au, Cr, Cu, Ni, and Sn considering the three most important factors influencing vapor generation. Moreover, it was possible to carry out all measurements in a single day. The design was run in a single block and 6 degrees of freedom were available to estimate the experimental error.

The following factors affecting vapor generation and standard addition composition were considered: 8-hydroxyquinoline concentration (oxine levels 350-1000 mg L<sup>-1</sup>), nitric acid concentration (0.25-0.35 M), and sample volume to be considered in standard addi-

tions (2-10 mL to be diluted to 25 mL). The amount of 8-hydroxyquinoline added was increased in comparison to aqueous standards (38.6 mg L<sup>-1</sup>) in order to promote the reduction of cross-interferences when this compound is included in the vapor generation process of real samples. The purpose of this study was to obtain the combination of factors which provided the best blank-corrected net intensity of the emission line for each metal. Therefore, signals corresponding to blanks and standards containing 0.9 mg L<sup>-1</sup> of the elements were measured in triplicate. The experimental design and the results are shown in Table II. Several of the most sensitive lines were tested for each analyte (Au 242.795 nm; Au 267.595 nm; Cr 267.716 nm; Cr 283.563 nm; Cu 324.752 nm; Cu 327.393 nm; Ni 321.604 nm; Ni 322.003 nm; Sn 189.927 nm; Sn 283.998 nm), obtaining compar-

ative results for both lines. Optimum concentrations to be included in the additions standards were: 256 mg L<sup>-1</sup> of 8-hydroxyquinoline, 0.39 M nitric acid, and 11.14 mL of volume digest. These are the best vapor generation conditions for Au, Cr, Cu, and Ni, whereas the best signals for Sn were obtained when the oxine concentration was near its highest level (832 mg L<sup>-1</sup>) and for a smaller sample volume (0.85 mL). This fact implies that in the presence of a metallic matrix, higher dilution and even higher amounts of oxine are needed to form volatile Sn species.

### Calibration

The standard addition method was used to obtain calibration graphs for most elements. The standard contained 10 mL of digest sample diluted to 25 mL of solution, and element concentrations ranging from 0 to 4.8 mg L<sup>-1</sup> (except for Sn from 0 to 0.4 mg L<sup>-1</sup>), 1 mg L<sup>-1</sup> of cobalt, 256 mg L<sup>-1</sup> of hydroxyquinoline, and 0.39 M of nitric acid. Sn was not determined using the method of standard additions, but using direct calibration instead. The equations obtained for several of the metals present in the SRM 363 are shown in Table III together with equations obtained using conventional sample introduction where I = emission intensity, r = linear regression coefficient, and the metal concentrations are expressed in mg L<sup>-1</sup>. In most of the cases, the slopes of the calibration graphs for conventional nebulization are greater than those of the vapor generation.

To verify that the elements arrive at the torch as vapor, calibrations were performed adding concentrations of Ca and Mg; no significant signal increase was observed. Therefore, it can be said that aerosol does not interfere in the detection of metals in the steel samples using the studied conditions.

**TABLE II**  
**Orthogonal Composite Design  $2^3 + \text{Star} + 2$  Centerpoints**

Exp.	Oxine (mg L <sup>-1</sup> )	HNO <sub>3</sub> (M)	Digest Volume (mL)	Net Intensities				
				Au 242.795 nm	Cr 283.563 nm	Cu 327.393 nm	Ni 231.604 nm	Sn 189.927 nm
1	675	0.2	6	67.8	-4.5	392.1	73.6	1234.7
2	350	0.05	2	11.5	181.6	153.4	25	86.46
3	1000	0.05	2	-0.6	-1.8	49.4	9.7	1566.4
4	350	0.35	2	239.4	75	1508.7	218.7	1589.5
5	1000	0.35	2	85	53.9	496	18.6	2292.0
6	350	0.05	10	75.5	-172.4	563.6	49.8	217.41
7	1000	0.05	10	31.4	-203.2	241.3	27.8	461.0
8	350	0.35	10	649	1075.2	4474.8	992.8	1397.4
9	1000	0.35	10	77.8	58.3	484.1	24.7	2118.3
10	256.7	0.2	6	252.9	890.3	1908.6	426.3	543.6
11	1093.3	0.2	6	29.1	48.3	314	35.4	1115.9
12	675	0.0069	6	50.7	554.5	367	54.8	18.5
13	675	0.39	6	290	200.6	2028.7	214.5	2419.73
14	675	0.2	0.85	98.4	70.6	530.2	62.8	2467.8
15	675	0.2	11.15	239.6	761.4	1797	370.9	2308.6
16	675	0.2	6	102	182.1	724.4	87.3	1831.6

Optimum conditions obtained were: 256 mg L<sup>-1</sup> of 8-hydroxyquinoline, 0.39 M nitric acid, and 11.14 mL of digestion

**TABLE III**  
**Calibration Curve Regressions Using Conventional Nebulization or Vapor Generation (VG)**  
**Limits of Detection (LOD) and Quantification (LOQ), and RSDs for Selected Analytical Lines**

Element (Line)	Calibration Curve Regressions		LOD/LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	%RSD
Al 308.215 nm	I = 2298.5[M] + 2146.2	r = 0.997	0.046/0.15	1.6
	I = 131.18[M] + 736.5	r = 0.978 (VG)	0.29/0.98	1.1
Au 242.795 nm	I = 3333.9[M] - 519.79	r = 0.995	0.012/0.041	2.4
	I = 1125.6[M] + 71.3	r = 0.997 (VG)	0.025/0.083	8.9
Cd 214.440 nm	I = 3986.5[M] + 294.88	r = 1.000	0.0033/0.011	3.4
	I = 5116.2[M] - 400.2	r = 0.997 (VG)	0.024/0.083	10
Cr 283.563 nm	I = 13180[M] + 76316	r = 0.995	0.0031/0.010	0.7
Cu 327.393 nm	I = 16324[M] + 7799.9	r = 0.999	0.004/0.013	0.7
	I = 4674.7[M] + 3796.3	r = 0.998 (VG)	0.029/0.096	3.0
Mn 257.610 nm	I = 63295[M] + 381527	r = 0.998	0.00089/0.0030	1.1
	I = 1263.7[M] + 7797.4	r = 0.997 (VG)	0.035/0.117	3.3
Ni 231.604 nm	I = 2319.7[M] + 2845.7	r = 0.999	0.021/0.069	1.0
	I = 2335.3[M] + 2795.1	r = 0.999 (VG)	0.045/0.150	4.0
Sn 189.927 nm	I = 2642.5[M] + 67,197	r = 0.998 (VG)	0.035/0.12	3.5
V 309.310 nm	I = 44740[M] + 55084	r = 0.999	0.0016/0.0053	0.8
	I = 13815[M] + 207.5	r = 0.999 (VG)	0.021/0.070	4.1
Zn 213.857 nm	I = 3096.3[M] + 489.04	r = 1.000	0.026/0.088	4.4
	I = 719.42[M] + 110.0	r = 0.999 (VG)	0.015/0.050	7.6
Zr 257.139 nm	I = 6728.8[M] + 1460,9	r = 0.999	0.0067/0.022	2.1
	I = 2900.3[M] + 423.7	r = 0.997 (VG)	0.012/0.042	6.9

I = emission intensity, r = linear regression coefficient, and [M] = metal concentrations expressed in mg L<sup>-1</sup>, VG = vapor generation.

#### Sensitivity

Table III lists the limit of detection and quantification for the selected analytical lines, using conventional nebulization or vapor generation (VG). The limit of detection (LOD) is the lowest concentration level that can be determined to be statistically different from a blank. It is defined as  $LOD=3SD/m$  (where m is the slope of the addition curve), corresponding to a 99% confidence level. The limit of quantification (LOQ) is defined as the level above which quantitative results can be obtained:  $LOQ =$

$10SD/m$  at the 99% confidence level. In both cases, the SD is the within-run standard deviation of a single blank determination. The values obtained were based on 11 replicate determinations of the blank.

#### Precision

The within-run precision of the method (Table III) was calculated by carrying out 11 replicate determinations of a standard addition blank (10 mL of SRM 363 steel digestion diluted to 25 mL. The final solution includes 1 mg L<sup>-1</sup> of

cobalt, 256 mg L<sup>-1</sup> of 8-hydroxyquinoline, and 0.39 M of nitric acid). The obtained values for the relative standard deviation (%RSD) were less than 10% and include variations due to instrumental and vapor generation factors.

#### Accuracy

The accuracy of the VG-ICP-OES method was studied by analyzing SRM 363 Steel in triplicate and using the additions curves for the determinations. Sn was determined by direct calibration instead of additions calibration. Good agreement

**TABLE IV**  
**Accuracy Study of NIST SRM 363 Steel**

Element (Line)	Certified value (%)	Experimental value (%)
Al 308.215 nm	$0.24 \pm 0.001$	$0.253 \pm 0.007$
Au 242.795 nm	$0.0005 \pm 0.0001$	ND
Cd 214.440 nm	-	-
Cu 327.393 nm	$0.10 \pm 0.01$	$0.11 \pm 0.005$
Mn 257.610 nm	$1.50 \pm 0.01$	$1.51 \pm 0.034$
Ni 231.604 nm	$0.30 \pm 0.01$	$0.29 \pm 0.007$
Sn 189.927 nm	$0.104 \pm 0.005$	$0.109 \pm 0.0099$
V 309.310 nm	$0.31 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.004$
Zn 213.857 nm	$0.00066$ (informative value)	ND
Zr 257.139 nm	$0.049 \pm 0.001$	$0.047 \pm 0.002$

between the certified and experimental values was found for the analytical lines shown in Table IV. Cr was the exception ( $0.78 \pm 0.03$  vs.  $1.31 \pm 0.01\%$ , certified value), probably due to precipitation after acid digestion. Analytical recovery assays were used for Au, Cd, and Zn, because the SRM concentrations were under our detection limits or because the standard reference material had no certified value (Cd). Recovery values were 96.5%, 99.1%, and 97.9% for 2.4 mg L<sup>-1</sup> of added Au, Cd, and Zn, respectively. Therefore, recovery was considered acceptable for these elements, considering the complex steel matrix.

#### CONCLUSION

The purpose of the present paper was to develop a new method for the simultaneous determination of metals in steels by vapor generation inductively coupled optical emission spectrometry (VG-ICP-OES) and to address several key issues concerning the application of vapor generation to real samples. The behavior of Al, Au, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Sn, V, Zn, and Zr was exam-

ined. NIST SRM 363 Steel sample was digested and the standard addition method used to carry out the determinations. Composition of the standards was optimized (amount of sample, 8-hydroxyquinoline concentration, and nitric acid concentration) using an experimental design. The proposed method shows acceptable precision and accuracy to determine metals in steel samples.

#### ACKNOWLEDGMENTS

E. Peña-Vázquez acknowledges the financial support by the Galician Government (Xunta de Galicia) in the framework of the Isidro Parga Pondal program and J. Villanueva-Alonso acknowledges the financial support by the Spanish Government throughout her FPU scholarship.

This work was part of a project sponsored by the Galicia Government, ref:PGIDIT07PXIB209034PR.

*Received June 15, 2008*

#### REFERENCES

1. R. Sturgeon, *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 733 (2007).
2. P. Pohl, *Trends Anal. Chem.* 23, 21 (2004).
3. P. Pohl and B. Prusisz, *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 753, (2007).
4. R.E. Sturgeon, J. Liu, V. J. Boyko, and V. T. Luong, *Anal. Chem.* 68, 1883 (1996).
5. S. Xu, R. E. Sturgeon, Y. Guo, W. Zhang, and H. Zhao, *Ann.Chim.* 95, 491 (2005).
6. J. Marrero and P. Smichowski, *Anal. Bioanal. Chem.* 374, 196 (2002).
7. S. Cerutti, S. Moyano, J. Marrero, P. Smichowski, and L. D. Martinez, *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 559 (2005).
8. P. Smichowski, S. Farías, and S. Pérez Arisnabarreta, *Analyst* 128, 779 (2003).
9. G. Ertaş and O.Y. Ataman, *App. Spectrosc.* 58(10), 1243 (2004).
10. G. Ertaş and O.Y. Ataman, *App. Spectrosc.* 60(4), 423 (2006).
11. X. Duan, R. L. McLaughlin, I.D. Brindle, and A. Conn, *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 52 (2002).
12. X. Du and S. Xu, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 370, 1065 (2001).
13. H. Ma, X. Fan, H. Zhou, and S. Xu, *Spectrochim. Acta Part B* 58, 33 (2003).
14. Z. Li, *J. Anal. At. Spectrom.* 21, 435 (2006).
15. H. Sun, R. Suo, and Y. Lu, *Anal. Chim. Acta* 457(2), 305 (2002).
16. H. Sun and R. Suo, *Anal. Chim. Acta* 509, 71 (2004).
17. E. Peña-Vázquez, J. Villanueva-Alonso, and P. Bermejo-Barrera, *J. Anal. At. Spectrom.* 44(5), 771 (2007).
18. J. Moreda-Piñeiro, C. Moscoso-Pérez, P. López-Mahía, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernández-Fernández, D. Prada-Rodríguez, *Talanta* 53, 871 (2001).
19. E. Peña-Vázquez, A. Bermejo-Barrera, and P. Bermejo-Barrera, *J. Anal. At. Spectrom.* 20, 1344 (2005).



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/sab](http://www.elsevier.com/locate/sab)

## Use of high resolution continuum source atomic absorption spectrometry as a detector for chemically generated noble and transition metal vapors

Julia Villanueva-Alonso, Elena Peña-Vázquez, Pilar Bermejo-Barrera\*

Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Bromatology, Faculty of Chemistry, University of Santiago de Compostela, Avenida de las Ciencias s/n, E-15782, Santiago de Compostela, Spain

### ARTICLE INFO

Article history:  
Received 11 February 2009  
Accepted 27 May 2009  
Available online xxx

Keywords:  
High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry  
Vapor generation  
Metal detection  
Peak volume selected absorbance  
Experimental design

### ABSTRACT

Vapor generation and atomization conditions in a heated quartz tube to detect Ag, Cd, Co, Cu, Ni and Zn using High Resolution Continuum Source AAS (HRCSAAS), were optimized. Vapors were generated after mixing acidified solutions containing 8-hydroxyquinoline (oxine) with sodium tetrahydroborate. Afterwards, they were swept to the heated quartz cell by an argon flow.

Reaction loop size and temperature of the quartz cell were optimized for each element. A temperature of 960 °C was selected as a compromise value to detect most of the metals. Afterwards, a Plackett–Burmann design was proposed to select which parameters were most important. Type of acid and its concentration were the most statistical significant variables. Optimum conditions for sequential detection of Cd, Cu, Ni and Zn were: 1 mg L<sup>-1</sup> Co as catalyst, 250 mg L<sup>-1</sup> oxine, 0.6 M nitric acid, 1.75% (w/w) sodium tetrahydroborate (prepared in 0.4 (w/v)% NaOH), a reaction loop of 250 µL, and a 25 L h<sup>-1</sup> carrier Ar flow. Ag and Co were each detected in their own optimized conditions. Analytical performance of the system was evaluated in connection with a selected pixel number, and spectral correction was used to eliminate NO absorption bands interference in Zn detection. Detection limits were in the range of 1.5–18 µg L<sup>-1</sup> for Ag, Cu, Cd and Zn, whereas sensitivity was worst for Co (169 µg L<sup>-1</sup>) and Ni (586 µg L<sup>-1</sup>). Atomization in a quartz cell of Co and Ni volatile species, generated by an addition of sodium tetrahydroborate to an acidified solution of the analytes, was reported for the first time in this paper. Precision expressed as RSD(%) had values lower than 10% except for Ni.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry (HRCSAAS) is a promising option for element analysis because of its relatively low cost and it allows obtaining detection limits five times better than those obtained by Line Source AAS (LSAAS) [1]. This is due to the combined use of the high radiation intensity xenon short arc lamp, a high-resolution Echelle double monochromator and a charge coupled device (CCD) array as detector. The entire spectral environment of the analytical line is available, giving more information and possibilities of background correction and elimination of interferences than conventional LSAAS. Moreover, the instrumentation to achieve multielement AAS using detectors such as two dimensional arrays, similar to those of optical emission spectrometry, is now being developed [2–4].

Regarding chemical vapor generation (CVG) of noble and transition metals by reaction with tetrahydroborate, the technique is not yet mature because analytical applications are still very limited owing to complexity of reaction and vapor separation processes, high instability of species, low efficiency of reactions, memory effects and chemical interferences in the liquid phase [5,6]. HRCSAAS could be a useful tool in order to elucidate mechanisms of mutual interferences in hydride generation or to identify

gaseous reaction products formed in the atomizer [7]. HRCSAAS presents a considered improvement for volatiles species detection, but no papers are yet found in literature. The only reference found is from the book of abstracts of the 9th Rio Symposium on Atomic Spectrometry in which Torres et al. have determined mercury in biological materials after solubilization in tetramethylammonium hydroxide (TMAH), cold vapor generation and trapping in a gold-coated graphite tube [8]. The procedure was free from interferences and achieved a 0.02 mg kg<sup>-1</sup> detection limit.

In the same way, scarce studies can be found in the literature concerning detection of noble or transition metallic vapors using quartz tube atomic absorption spectrometry. Sodium diethyldithiocarbamate (DDTC) was used to improve sensitivity when determining Au in acidified media by reduction with sodium tetrahydroborate using flow injection chemical vapor generation atomic absorption spectrometry (FI-CVG-AAS) [9] (limit of detection: 24 µg L<sup>-1</sup> for a sample volume of 300 µL). The procedure was used for the determination of gold in ore sample digests, with results comparable to flame atomic absorption spectrometry analysis. Similarly, Ertas and Ataman [10] used DDTC for Au vapor generation, and they compared results from FI-CVG-AAS with those obtained by *in situ* trapping of the vapor in a graphite tube (FI-IST-CVG-AAS). Luna et al. [11] have developed a method to generate volatile species of Ag, Au, Cu, Zn, Cd and As, for heated quartz cell atomization. Xu and Sturgeon [12] have used sodium tetraethylborate to enhance chemical vapor generation of gold in the presence of DDTC (detection

\* Corresponding author. Tel.: +34 981 563100x14266; fax: +34 981 595012.  
E-mail address: [pilar.bermejo@usc.es](mailto:pilar.bermejo@usc.es) (P. Bermejo-Barrera).

limit  $2.8 \mu\text{g L}^{-1}$ ). The drawbacks of the use of quartz tubes as atomization cells were the dilution of vapors by the carrier gas and the inability to reach temperature higher than  $1000^\circ\text{C}$ . Consequently, Matousek et al. [13,14] have proposed the use of a diffusion flame or a multiple microflame quartz tube as detectors for hydrides. The search for the ideal atomizer is still in progress, [15] and the use of quartz or metallic atom traps [16] and HRCSAAS can be an appealing combination.

In this work, possibilities to detect noble or transition metals by HG-QT-HRCSAAS has been explored. Ag, Cd, Ni, Zn, Cu and Co vapors were generated after mixing acidified solutions containing 8-hydroxyquinoline with tetrahydroborate [17,18], using HRCSAAS with a quartz tube atomizer. The optimization of variables affecting the process was carried out by using univariate and multivariate approaches.

## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentation

The ContraAA<sup>®</sup> 300 atomic absorption spectrometer (Analytik Jena, Jena, Germany), the first commercially available HR-CSAAS for flame and hydride technique, was used to detect metal concentrations. This piece of equipment covers the complete spectral range from the near vacuum-UV to the near infrared with a single continuum source (Xe short-arc lamp).

The HS60 vapor generation system was slightly modified for noble and transition metal vapor detection. The system includes two peristaltic pumps, a three channel and a one channel, controlled by software. Operating conditions are shown in Table 1. Flow rates were selected from the three permitted velocities, in order to provide maximum sensitivity and an adequate operation in the gas–liquid separator. Sample flow rate ( $5 \text{ mL min}^{-1}$ ) and reductant flow rate ( $6 \text{ mL min}^{-1}$ ) were similar, whereas Gilson pump (Gilson, Villiers-le-Bel, France) provided a waste flow rate of  $12 \text{ mL min}^{-1}$ . A home-made glass hydrostatic gas–liquid separator was used. A 140 cm length PTFE tube and a small piece of PharMed<sup>®</sup> tube were included to transfer vapors from the gas–liquid separator to the quartz cell.

### 2.2. Reagents and solutions

$1000 \text{ mg L}^{-1}$  stock solutions were obtained from different suppliers: Co, Ni, Ag from BDH, (Poole, UK); Cd, Zn from Merck (Darmstadt, Germany); and Cu from Perkin Elmer (Norwalk, USA).

$\text{NaBH}_4$  (Avocado Research Chemicals Ltd, Heysham, UK) was used in all experiments. 69% nitric acid (TMA) from Panreac SA (Barcelona, Spain), 37% HCl for analysis and NaOH, GR for analysis, ACS, Reag. Ph. Eur. from Merck (Darmstadt, Germany) were used to generate vapors. 8-hydroxyquinoline was purchased from Fluka (Steinheim, Switzerland).

All solutions were prepared using ultrapure water (specific resistance  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) from a Milli-Q purification system (Millipore Corporation, Massachusetts, USA). All glassware and plastic ware were cleaned using ultrapure water, kept in nitric acid for 48 h, and washed again with ultrapure water. All labware was kept dry and covered.

### 2.3. Standard solutions preparation

Standard solutions were prepared by mixing different volumes of the stock standards with 8-hydroxyquinoline (and sometimes Co).

**Table 1**  
Operating conditions for vapor generation.

Step	Pump 1/ $\text{mL min}^{-1}$	Pump 2/ $\text{mL min}^{-1}$	Waste 1	Time/s	Read
Load	5	6	Sample	10	
Auto zero	0	6	Sample	10	Read
Reaction	5	6	Carrier	20	Read
Wash time	0	6	Sample	35	Read

The use of 8-hydroxyquinoline and Co as catalyst was necessary to achieve the maximum sensitivity.

Standards were acidified with nitric or hydrochloric acid. In optimum reaction conditions, solutions containing Cd, Cu, Ni and Zn were prepared in 0.6 M nitric acid with  $250 \text{ mg L}^{-1}$  of oxine and  $1 \text{ mg L}^{-1}$  of Co. Similarly, Co standards were prepared in 0.3 M nitric acid and  $250 \text{ mg L}^{-1}$  of oxine. Ag standards were prepared in 0.2 M hydrochloric acid and  $250 \text{ mg L}^{-1}$  of oxine.

### 2.4. Metal detection using HRCSAAS

Vapor generation was carried out using a continuous flow system (Fig. 1) by mixing acidified standards with  $\text{NaBH}_4$  solutions stabilized with 0.4% NaOH. Under optimum conditions, reagents were pumped to the gas–liquid generator and were mixed in the reaction loop ( $100 \mu\text{L}$  volume for Ag and Co or  $250 \mu\text{L}$  for the other elements). Minimum load, reaction and wash time were employed in order to decrease analysis time (Table 1). Vapors were extracted from the gas–liquid separator and carried to the quartz cell using a  $25 \text{ L h}^{-1}$  Ar flow.

The signal registration was performed by using peak volume selected absorbance ( $A_{\lambda\Sigma}$ ), being the optimum number of analytical pixels = 3 (central pixel  $\pm 1$ ) except for Co and Ni (five pixels,  $\text{CP} \pm 2$ ). Number of pixels was selected based on achieved limits of detection. Total pixel number is 200. The most sensitive lines were used for each element: Ag ( $328.0608 \text{ nm}$ ), Cd ( $228.8010 \text{ nm}$ ), Cu ( $324.7254 \text{ nm}$ ), Co ( $324.7570 \text{ nm}$ ), Ni ( $232.0030 \text{ nm}$ ) and Zn ( $213.8556 \text{ nm}$ ). Detector integration time was 45 s, and area mode was used. All measurements consisted in 300 spectra recordings.

Dynamic background correction was performed using 90.112 pixels. Background correction mode with reference was employed for all elements. In addition, spectral correction was employed for Zn.

### 2.5. Statistical treatment of data

Data were exported to a Microsoft Excel Datasheet (Microsoft Ibérica SRL, Madrid, Spain). STATGRAPHICS Plus 5.1 package (Statistical Graphics Corporation, Maryland, USA) was used to carry out multivariate optimization.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Preliminary results

Univariate experiments were performed in similar conditions to the ones reported by E. Peña-Vazquez et al. [17,18]. Solutions containing  $1 \text{ mg L}^{-1}$  of Ag, Co, Al, Au, Cr, Fe, Ni, Mo, Mn, Sn, Ti, V, Zn or Zr and Co ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) at different nitric acid concentrations were analyzed (0.25 and 0.45 M). In the same way, two different 8-hydroxyquinoline concentrations were tested: 38 and  $250 \text{ mg L}^{-1}$ . Borohydride concentration was 2.25% (w/v) (NaOH 0.4%) in all experiments. For optimization, signal registration was performed using 5 pixels (central pixel  $\pm 2$ ) for all elements. Only measurements employing  $250 \text{ mg L}^{-1}$  from Ag, Au, Cd, Co, Cu, Ni, Sn and Zn produced significant signals; no peaks for the other elements were observed. Signals for Au were very low and not reproducible; thus, it was decided to eliminate this element during subsequent experiments. Vapors of Ag and Co were only observed when 0.25 M nitric acid was employed. As a result,  $250 \text{ mg L}^{-1}$  oxine and 0.25 M  $\text{HNO}_3$  were employed for cell temperature optimization and reaction loop selection. Furthermore,  $250 \text{ mg L}^{-1}$  oxine had been previously employed in metal determination in steel matrix, overcoming cross-interference of metals when reacting with borohydride [18]. Co was tried in this study as a co-hydride generation enhancer because it is an element which produces instable metal borides and acts as a catalyst for hydrogenation reactions, probably quenching decomposition of other metal hydrides such as those of Cd or Zn [19].

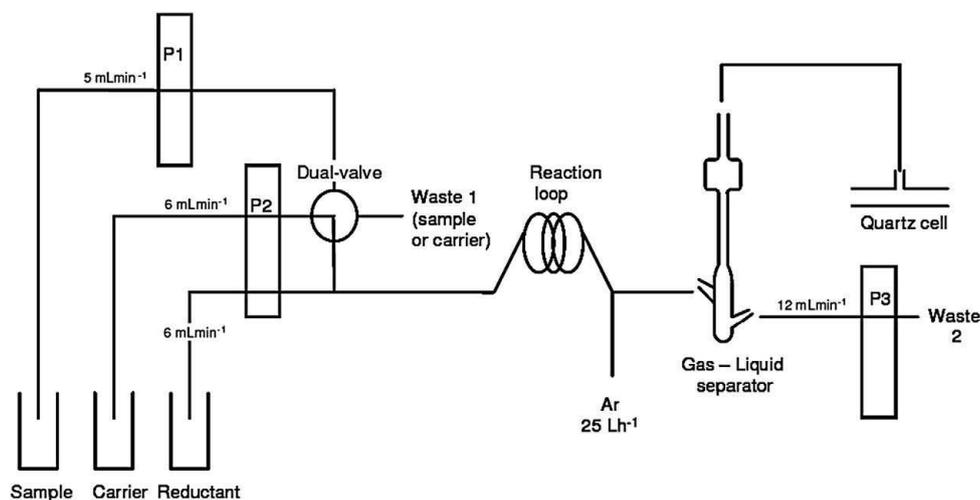


Fig. 1. Vapor generation system for HRCSAAS.

### 3.2. Selection of the quartz cell temperature

Influence of quartz cell temperature to atomize elements was studied and results are shown in Fig. 2. Blank corrected signals (slopes) were normalized for comparison purposes. A value of 100 corresponded to the biggest obtained signal for each element. The study was performed using metal standard solutions ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ), and the values obtained were corrected with the blank before calculating the slopes of the calibration equations (normalized responses showed in Fig. 2). Most of the blank values were within the interval of  $0.000 \pm 0.005 \text{ s}$  (Ag, Cu, Co, and Ni) or of  $0.00 \pm 0.05 \text{ s}$  (Cd and Zn). The same procedure was performed for Cd using a  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  standard solution. All experiments employed a  $250 \mu\text{L}$  reaction loop,  $250 \text{ mg L}^{-1}$  oxine and  $0.25 \text{ M HNO}_3$ . Optimum temperatures were  $900^\circ\text{C}$  for Cd and Ni,  $960^\circ\text{C}$  for Cu and Co, and  $1000^\circ\text{C}$  for Ag and Zn.

Correlation between vapor pressure and atomization temperature was observed by Luna et al. [4]. In our experience, the lower the boiling point, the higher the signal observed under optimum atomization temperature (boiling points of  $765^\circ\text{C}$  for Cd,  $907^\circ\text{C}$  for Zn,  $2212^\circ\text{C}$  for Ag,  $2567^\circ\text{C}$  for Cu,  $2732^\circ\text{C}$  for Ni, and  $2870^\circ\text{C}$  for Co) [20]. However, no relationship between optimum atomization temperature and vapor pressure was observed. On the basis of the results obtained, and in accordance with previous studies [9,11], the generated species can be supposed to be molecular in nature, such as metallic hydrides which decompose depending on temperature. Slight differences in atomization temperatures with respect to the work by Luna et al. [11], could be due to the influence of oxine, which might act in improving volatilization or stabilizing vapor compounds (Cd or Zn with higher temperatures in our study) due to the formation of different species from the hydrides speculated by Luna et al. [11]. Signals for Co and Ni were generated for the first time in a quartz cell employing this kind of approach.

Atomization temperatures of  $900^\circ\text{C}$  or higher were necessary for all the elements studied, and even for Ag and Zn which present optimum atomization temperatures of  $1000^\circ\text{C}$  or higher.  $900^\circ\text{C}$  for Cd and Ni,  $960^\circ\text{C}$  for Cu and Co, and  $1000^\circ\text{C}$  for Ag and Zn were selected after individual optimization steps. Finally,  $960^\circ\text{C}$  was considered to be the compromise temperature for performing sequential multi-element detection.

### 3.3. Reaction loop size selection

Influence of reaction loop volume was evaluated, given that loop size determines the reaction time. If it is too long it might increase the risk of interferences in liquid phase, but if it is too short, vapor generation might not be complete. For instance, Smichowski et al. have studied reaction coil volumes from 100 to  $900 \mu\text{L}$  for Zn determination [21]. In our system, all PTFE pieces from the reaction coil to the gas-liquid separator were covered with a blackish precipitate. This precipitate has a catalytic effect on the vapor generation process. No signals for all elements, except Cd and Zn, were obtained in absence of this precipitate [17]. As a first approach to know its composition, the precipitate obtained after borohydride reaction with a  $1 \text{ mg L}^{-1}$  solution of Ag, Au, Cd, Cu, Cr, Co, Fe, Mo, Ni, Zn and  $0.30 \text{ mg L}^{-1}$  of Sn, was collected in the reaction tube and examined using scanning electron microscopy (SEM). A dark background with light spots could be appreciated. Dark areas include bigger concentrations of sodium and carbon, whereas light spots (less than  $300 \text{ nm}$  in size) contain bigger amounts of metals. Oxygen appears in both areas. All the metals were in the light precipitate except for Cd, Sn and Mo.

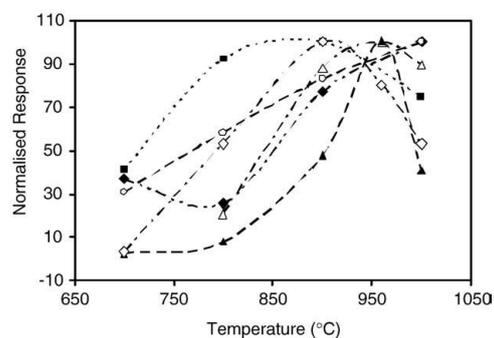


Fig. 2. Selection of atomization temperature in the quartz cell: (—◆—) Ag 328.0608 nm, (—■—) Cd 228.8010 nm, (—△—) Co 240.7257 nm, (—▲—) Cu 324.7540 nm, (—◇—) Ni 232.0030 nm, (—○—) Zn 213.8556 nm.

Short loops can only be used to obtain a homogeneous cover by the precipitate; thus, only 100 and 250  $\mu\text{L}$  reaction loops were investigated. The experiment was performed using 2  $\text{mg L}^{-1}$  of Ag, Cu, Co and Ni standards, 1  $\text{mg L}^{-1}$  of Zn standard, and 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  of Cd standard. Calibration slopes for 100 and 250  $\mu\text{L}$  loops were: 0.211  $\text{s L mg}^{-1}$  and 0.106  $\text{s L mg}^{-1}$  for Ag (at 1000  $^{\circ}\text{C}$ ); 22.48  $\text{s L mg}^{-1}$  and 27.73  $\text{s L mg}^{-1}$  for Cd (900  $^{\circ}\text{C}$ ); 0.139  $\text{s L mg}^{-1}$  and 0.049  $\text{s L mg}^{-1}$  for Co (960  $^{\circ}\text{C}$ ); 0.0114  $\text{s L mg}^{-1}$  and 0.077  $\text{s L mg}^{-1}$  for Cu; 0.049  $\text{s L mg}^{-1}$  and 0.056  $\text{s L mg}^{-1}$  for Ni (900  $^{\circ}\text{C}$ ); and 2.14  $\text{s L mg}^{-1}$  and 3.86  $\text{s L mg}^{-1}$  for Zn (1000  $^{\circ}\text{C}$ ). The higher volume loop provided the best results for all the elements, except for Co and Ag.

### 3.4. Optimization of operational variables

#### 3.4.1. Selection of main factors affecting detection

Plackett–Burman designs were proposed to select the most statistically significant factors affecting vapor formation and detection. The design was run in a single block, and effects of 8 factors were studied in 12 experiments. Three degrees of freedom were available to estimate the experimental error. Two dummy factors were introduced to assess robustness of the method. The optimum temperature and reaction loop size were employed for each element in the design.

The study was performed to obtain the combination of factors which provide the best blank corrected absorbance (slope) for each metal. Evaluated factors were: concentration of  $\text{NaBH}_4$ , concentration of Co, concentration of 8-hydroxyquinoline (oxine), injection Ar flow, type of acid, acid concentration, dummy factor 1 and dummy factor 2. In the case of cobalt an extra dummy factor 3 was employed. Borohydride concentration was kept constant in all experiments (1.75 (w/v)% prepared in 0.4  $\text{NaOH}$  (w/v)%). This borohydride concentration is quite similar to those values recommended in previous published studies [17,18]. Regarding the Ar carrier flow, it must be pointed out that ContraAA 300<sup>®</sup> equipment only has three options for this parameter (6, 25, and 31  $\text{L h}^{-1}$ ), and this limits the study of possible effects on the liberation of vapors from the aqueous phase or their concentration in the quartz tube.

Blank corrected signals (slopes) were estimated measuring three replicates of reagent blanks and standards containing 2  $\text{mg L}^{-1}$  of Ag, Cu, Ni, Co, 1  $\text{mg L}^{-1}$  of Zn, and 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  in the case of Cd. First order Pareto

charts for selected analytical lines of each element are shown in Fig. 3. The vertical line permits deciding which parameters are statistically significant with 95% level of confidence. Type of acid is a statistically significant parameter; thus, presence of nitric acid improved Cu, Ni and Zn vapor formation. However, hydrochloric acid improved Ag detection, providing higher signals.

Acid concentration and borohydride concentration affected Co detection. Co concentration was the main factor influencing Cd detection. Thus, presence of Co in the reaction media improved Cd signals; however, Ag vapor generation efficiency was negatively affected. Therefore, detection conditions for Ag and Co were optimized separately from the other elements.

#### 3.4.2. Optimization of acid concentration

As mentioned in the previous paragraph, acidity conditions and selected acid determine the efficiency of vapor generation. A range of acidities was studied from 0.1 to 1 M.

Optimum nitric acid concentration for the sequential detection of Cd, Cu, Ni and Zn was investigated. All standards contained 1  $\text{mg L}^{-1}$  of Co, which is the main factor influencing Cd detection. Nitric acid concentration is very critical in the detection of those elements. Nitric acid produced maximum signals at 0.5 M for Cu, at 0.6 M for Cd and Zn, and at 0.7 M for Ni. Higher concentrations of this acid reduced the efficiency of the system. Ni, Cd and Zn volatile species generation require a strict control of pH because small changes near the optimum value may produce severe decrease/increase in sensitivity. Therefore, 0.6 M was the selected compromise concentration.

For Co and Ag, respective optimum concentrations of nitric acid (0.3 M) and hydrochloric acid (0.3 M) were obtained under the optimum conditions for each element. It should be stressed that Co volatile species can only be generated in our system in a very narrow acidity range.

As it can be observed, for all the studied elements, response increased with sample acidity until a maximum and decreased afterwards. The existence of an optimum acidity and the decrease of the signal with the increment of acidity are considered by Feng et al. [22] as evidence of volatile species generation. On the other hand, the signal drop when increasing acid concentration could also be explained by

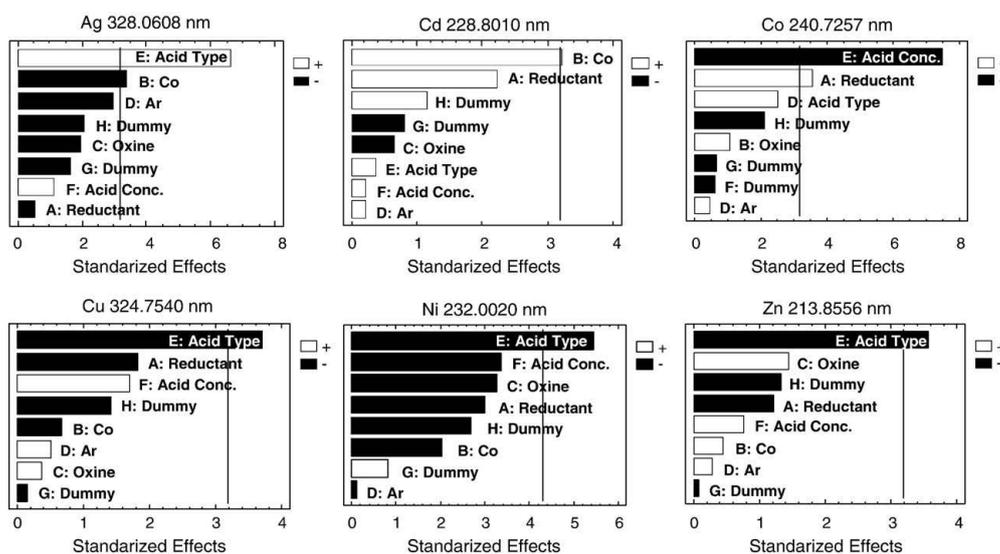


Fig. 3. First order Pareto charts.

changes on the mechanism of the reaction of  $\text{BH}_4$  and the formation of different hydroboron species with specific reactivity [23].

### 3.4.3. Optimum conditions for element detection

The optimum values of the factors studied for sequential detection of Cd, Cu, Ni and Zn were:  $[\text{HNO}_3]$ : 0.6 M, [8-hydroxyquinoline]:  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{NaBH}_4]$ : 1.75%,  $[\text{Co}]$ :  $1 \text{ mg L}^{-1}$  and Ar flow rate:  $25 \text{ L h}^{-1}$ . A reaction loop of  $250 \mu\text{L}$  was used and quartz cell temperature was  $960^\circ\text{C}$ . Under these conditions sensitivity changes and pronounced memory effects were observed. These kinds of problems have been reported by Matousek et al. on silver determination. [14]. They reported that it was necessary to perform at least 5 cycles blank-standard as conditioning time. In our study signals were stable for 10 to 15 replicate measurements and afterwards they dropped, possibly due to atomization problems and memory effect for these elements once on the quartz cell. The problem was sorted in this work by introducing an Ar/air flow every 5 replicate measurements. The Ar/air flow is introduced in the system by letting the program run and introducing only blanks corresponding to the cleaning step. The presence of remaining species in the quartz cell diminishes sensitivity because equipment takes measurements in blank-standard-blank cycles, and considers signals that are not really blanks. Hydrogen from the reductant and oxygen probably react to generate H radicals, which complete the volatilization of remaining species in the system [24]. Although Ar/air introduction seems to maintain a constant sensitivity, further work is required to avoid memory effects and undesired vapor–vapor generation system interactions for applying these techniques in routine analysis. The procedure is time consuming and useful if a small number of measurements are needed. Further studies should include the testing of different materials or treatments to the areas in contact with vapors and evaluation of different complexant reaction media.

In the case of Co and Ag no sensitivity changes or memory effect were observed. The optimum values of studied factors for Co detection were:  $[\text{HNO}_3]$ : 0.3 M, [8-hydroxyquinoline]:  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{NaBH}_4]$ : 2.25%, and Ar flow rate:  $25 \text{ L h}^{-1}$ . The volume of reaction loop was  $100 \mu\text{L}$ , and  $960^\circ\text{C}$  was used as atomization temperature. The optimum values of the factors studied for Ag detection were:  $[\text{HCl}]$ : 0.2 M, [8-hydroxyquinoline]:  $250 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{NaBH}_4]$ : 1.75% and injection Ar flow rate:  $25 \text{ L h}^{-1}$ . The volume of reaction loop was  $100 \mu\text{L}$  and  $1000^\circ\text{C}$  was used as atomization temperature.

### 3.5. Analytical performance of the system

Since this is the first time HRCSAAS is being applied on a quartz cell for chemical vapor generation of noble and transition elements the possibility of side pixel evaluation is being explored. Sensitivity, linearity and precision are presented using pixels ranged from 1 (CP) to 7 ( $\text{CP} \pm 4$ ). The sensitivity of HRCSAAS when using a pixel detector can be improved depending on selected peak width [7]. The signal noise ratio for a narrow line (Ag 328.068 nm) is better when using 1 or 3 pixels. For broader peaks, such as in 303.936 nm, a higher number of pixels need to be examined.

In our experience, Ag, Cd, Cu and Zn should be detected employing 3 pixels. Atomization for Co and Ni is less efficient, probably due to the use of a relatively cold quartz tube atomizer. Peak volume evaluation with an increased number of pixels (5) will enable appreciating signals from these elements. Bold type font is used in Table 2 to emphasize selected number of pixels for each metal.

#### 3.5.1. Calibration curves

Table 2 shows calibration equations that were obtained when using optimum parameters for metal detection by way of vapor generation (VG). Cd, Cu, Ni and Zn were detected sequentially in compromise conditions; whereas Co and Ag were detected each one in its own optimized conditions. Cd concentrations ranged from 0 to  $0.08 \text{ mg L}^{-1}$ ; Ag, Cu and Zn concentrations in calibrations ranged from 0 to  $0.75 \text{ mg L}^{-1}$ ; Co and Ni concentrations ranged from 0 to  $2.0 \text{ mg L}^{-1}$ . Linearity is lost at higher concentration values.  $A_{\lambda\Sigma}$  is peak volume selected absorbance, and metal concentrations are expressed in  $\text{mg L}^{-1}$ . Numerical values of some of the measurements reached numbers higher than 1, because analyses were performed employing peak volume selected absorbance ( $A_{\lambda\Sigma}$ ), having units of s. Values are the result of adding up the individual integrated absorbances under the absorbance peak [25].

The use of side pixel registration at increasing distance to the line core, to extend the linear range, was explored for Cu and Ag. Unfortunately, linearity was only achieved till  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . The same fact happened when measurements were performed by ICPOES, using 8-hydroxyquinoline as reaction modifier. Although, ICPOES has a long linear range, linearity was lost when concentrations were over  $1 \text{ mg L}^{-1}$  for Au, Cu, Cd, Ni, Zn and Sn [17]. So, we believe that limitations in the linear range are due to the

**Table 2**  
Analytical performance relative to pixel number: calibration equations, limits of detection and RSDs (%).<sup>a</sup>

Ag 328.0608 nm	$A_{\lambda\Sigma} = 0.4854 [\text{Ag}] - 0.003 r = 0.999 \text{ LOD} = 35 \mu\text{g L}^{-1}$	3.0% (CP)
	$A_{\lambda\Sigma} = 1.1918 [\text{Ag}] - 0.0001 r = 0.999 \text{ LOD} = 14 \mu\text{g L}^{-1}$	2.8% ( <b>CP ± 1</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 1.4718 [\text{Ag}] - 0.0071 r = 0.999 \text{ LOD} = 17 \mu\text{g L}^{-1}$	3.0% ( <b>CP ± 2</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 1.5528 [\text{Ag}] - 0.0073 r = 0.999 \text{ LOD} = 18 \mu\text{g L}^{-1}$	4.1% ( <b>CP ± 3</b> )
Cd 228.8010 nm	$A_{\lambda\Sigma} = 10.782 [\text{Cd}] - 0.0049 r = 0.999 \text{ LOD} = 1.5 \mu\text{g L}^{-1}$	6.9% ( <b>CP</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 26.513 [\text{Cd}] - 0.0189 r = 0.999 \text{ LOD} = 1.6 \mu\text{g L}^{-1}$	6.7% ( <b>CP ± 1</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 32.187 [\text{Cd}] - 0.0217 r = 0.999 \text{ LOD} = 2.2 \mu\text{g L}^{-1}$	5.2% ( <b>CP ± 2</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 33.502 [\text{Cd}] - 0.0211 r = 0.999 \text{ LOD} = 2.8 \mu\text{g L}^{-1}$	6.0% ( <b>CP ± 3</b> )
Cu 324.7540 nm	$A_{\lambda\Sigma} = 0.7182 [\text{Cu}] - 0.0128 r = 0.996 \text{ LOD} = 12 \mu\text{g L}^{-1}$	8.5% (CP)
	$A_{\lambda\Sigma} = 1.8798 [\text{Cu}] - 0.0338 r = 0.996 \text{ LOD} = 7.5 \mu\text{g L}^{-1}$	8.1% ( <b>CP ± 1</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 2.5397 [\text{Cu}] - 0.0455 r = 0.997 \text{ LOD} = 7.9 \mu\text{g L}^{-1}$	8.5% ( <b>CP ± 2</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 2.8968 [\text{Cu}] - 0.0534 r = 0.997 \text{ LOD} = 12 \mu\text{g L}^{-1}$	8.7% ( <b>CP ± 3</b> )
Co 240.7254 nm	$A_{\lambda\Sigma} = 0.0701 [\text{Co}] - 0.0086 r = 0.997 \text{ LOD} = 410 \mu\text{g L}^{-1}$	5.5% (CP)
	$A_{\lambda\Sigma} = 0.1582 [\text{Co}] - 0.0075 r = 0.997 \text{ LOD} = 198 \mu\text{g L}^{-1}$	4.6% ( <b>CP ± 1</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 0.1959 [\text{Co}] - 0.0102 r = 0.996 \text{ LOD} = 175 \mu\text{g L}^{-1}$	4.8% ( <b>CP ± 2</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 0.2093 [\text{Co}] - 0.0155 r = 0.995 \text{ LOD} = 169 \mu\text{g L}^{-1}$	4.6% ( <b>CP ± 3</b> )
Ni 232.0030 nm	$A_{\lambda\Sigma} = 0.0195 [\text{Ni}] - 0.0001 r = 0.994 \text{ LOD} = 906 \mu\text{g L}^{-1}$	21.5% (CP)
	$A_{\lambda\Sigma} = 0.0517 [\text{Ni}] - 0.0026 r = 0.994 \text{ LOD} = 632 \mu\text{g L}^{-1}$	18.6% ( <b>CP ± 1</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 0.0764 [\text{Ni}] - 0.0003 r = 0.994 \text{ LOD} = 586 \mu\text{g L}^{-1}$	20.8% ( <b>CP ± 2</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 0.0854 [\text{Ni}] - 0.0015 r = 0.994 \text{ LOD} = 915 \mu\text{g L}^{-1}$	25.5% ( <b>CP ± 3</b> )
Zn 213.8556 nm	$A_{\lambda\Sigma} = 2.1101 [\text{Zn}] - 0.0634 r = 0.996 \text{ LOD} = 18 \mu\text{g L}^{-1}$	7.6% (CP)
	$A_{\lambda\Sigma} = 5.2096 [\text{Zn}] - 0.1551 r = 0.997 \text{ LOD} = 18 \mu\text{g L}^{-1}$	7.0% ( <b>CP ± 1</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 5.1194 [\text{Zn}] - 0.0467 r = 0.997 \text{ LOD} = 13.0 \mu\text{g L}^{-1}$	7.9% ( <b>CP ± 1</b> ) <sup>b</sup>
	$A_{\lambda\Sigma} = 6.3543 [\text{Zn}] - 0.2375 r = 0.996 \text{ LOD} = 26 \mu\text{g L}^{-1}$	7.4% ( <b>CP ± 2</b> )
	$A_{\lambda\Sigma} = 6.804 [\text{Zn}] - 0.2804 r = 0.998 \text{ LOD} = 36 \mu\text{g L}^{-1}$	10.0% ( <b>CP ± 3</b> )

<sup>a</sup> RSDs(%): 0.03  $\text{mg L}^{-1}$  for Cd,  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$  for Co and Ni and  $0.25 \text{ mg L}^{-1}$  for other elements.

<sup>b</sup> Spectral correction.

Please cite this article as: J. Villanueva-Alonso, et al., Use of high resolution continuum source atomic absorption spectrometry as a detector for chemically generated noble and transition metal vapors, Spectrochim. Acta Part B (2009), doi:10.1016/j.sab.2009.05.024

mechanisms of vapour generation and cannot be counteracted by the power of the detector.

### 3.5.2. Limits of detection

Table 2 shows limits of detection for selected absorption lines using vapor generation. The limit of detection (LOD) was defined as the element concentration corresponding to 3 times the standard deviation of the blanks. It was calculated by performing 11 replicate measurements of reagent blanks, which were subjected to vapor generation and metal detection in the estimated conditions. Detection limits were 14, 1.5, 7.5 and 18  $\mu\text{g L}^{-1}$  for Ag, Cd, Cu, and Zn whereas LODs were worst for Co (169  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) and Ni (586  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) for the selected pixel number.

Analytical figures of merit have improved drastically in recent years for metal vapor generation. LODs for Cu and Zn have decreased from  $\text{mg L}^{-1}$  using QT-AAS or GF-AAS up to  $\mu\text{g L}^{-1}$  using ICP-OES and even less than  $\mu\text{g L}^{-1}$  with ICPMS [5]. In this study, improvements on LODs for Cd, Cu and Zn ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) were achieved in relation to those previously reported by Luna et al. [11] ( $\text{mg L}^{-1}$ ). When only the central pixel is taken for calculations (narrow absorption lines, e.g. Ag), sensitivity is comparable with that obtained with hollow cathode lamp. Using three pixels for Ag an increase in sensitivity is observed; that sensitivity cannot be improved by taking more pixels due to noise increment [7]. Thus, variations for the LOD depending on the number of pixels must be interpreted with care. Detection limits in our study are in an acceptable range for Ag (LOD 14.7  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) using QTAAS, similar to those reported before by Matousek et al. [13] using a diffusion flame atomizers (LOD 15  $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Regarding the low detection limits achieved for Ni and Co, either the temperature in the atomizer is too low for its complete atomization or the reaction efficiency is lower. Comparing these results with those obtained by ICPOES using 8-hydroxyquinoline as modifier [17], it can be concluded that the main problem for Ni is the low temperature of the quartz cell (LOD 3.2  $\mu\text{g L}^{-1}$  by ICPOES) and for Co there is also a problem with the reaction efficiency (LOD 184.8  $\mu\text{g L}^{-1}$  by ICPOES). It must be remembered that this is the first paper in the literature reporting detection of both elements in a quartz cell, as volatile species generated by reaction with sodium tetrahydroborate.

### 3.5.3. Precision

Precision was estimated by applying the procedures to 11 sample replicates of standards with the following metal concentrations: 0.030  $\text{mg L}^{-1}$  for Cd; 0.25  $\text{mg L}^{-1}$  for Ag, Cu and Zn; 1  $\text{mg L}^{-1}$  for Co; and 1.5  $\text{mg L}^{-1}$  for Ni. Average peak volume absorbances and standard deviations were calculated, and afterwards relative standard deviations (RSDs) were used to evaluate precision. RSDs were 2.8%, 6.8%, 4.8%, 8.1% and 7.9% for Ag, Cd, Co, Cu and Zn whereas RSD was worst for Ni (20.8%) for the selected pixel number. RSD(%) were lower than 10% except for Ni. Values were considered acceptable, because included vapor generation and detection using HRCSAAS, and are lower or similar to other values reported in literature [5].

### 3.5.4. Structured background correction

A finely structured background was observed on Zn spectra probably due to the presence of NO radicals. In fact, there is an NO band at 214 nm which can be observed in flame measurements [7]. Its effect was not appreciable until 0.55 M nitric acid was used; when 0.5 or 0.6 M nitric acid was employed its effect could only be observed in the blanks and in the measurements of the lower standards (0.25  $\text{mg L}^{-1}$  Zn). The effect was clear in blanks and samples when using 1 M nitric acid.

Typically, a reference spectrum is recorded after the prefilling step in order to perform background correction. The procedure consists of the following steps. First, the system is refilled at higher pump velocity than used for measurements. Carrier and reducing agents circulate through the system during the prefilling step (load). Afterwards, pumps stop and reference spectrum is measured. Later, the signal is recorded with pumps on again. Therefore, as matrix is not matched for both recordings a

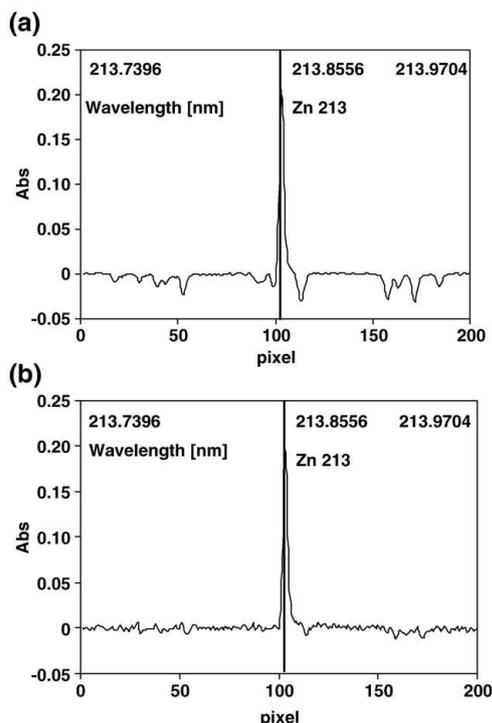


Fig. 4. Spectral correction for Zn (a) reference spectrum and Zn spectrum without permanent correction (bold line); and (b) Reference spectrum and Zn spectrum with permanent correction (bold line).

negative structure appears in spectra. Both time resolved absorption spectra, before and after background correction with reference spectra, can be observed in Fig. 4. When reference spectra correction was performed after a prerecording spectrum of a blank, a small improvement on detection limit was obtained (from 17 to 13  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (Table 2).

Bands corresponding to NO can be observed when nitric acid concentration in solution increases and non reference correction is employed, although instrumental noise is not corrected either. If nitric acid concentration increases from 0.1 to 0.5 and 0.9 M Zn signal will be overlapped with NO bands. This approximation could further be used for volatile diatomic species identification. This behavior was previously observed in a flame generated species (CuH, AgH) by Welz et al. [7].

## 4. Conclusion

In this paper, the first study about the possibilities of use of HG-HR-CSAAS for chemical and vapor generation of noble and transition elements with atomization in a quartz cell flow has been carried out. Parameters affecting vapor generation, atomization in a quartz tube cell and detection using HG-HRCSAAS have been studied for Ag, Cd, Co, Cu, Ni and Zn. Optimum conditions for the sequential detection of Cd, Cu, Ni and Zn were obtained. As cobalt concentration catalyzes Cd vapor generation, and a different acid (HCl) is needed for Ag detection, Co and Ag were detected individually. Procedures show good linearity ( $r=0.995$  or higher), precision (RSD<10% except for Ni) and limits of detection lower than 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ , except for Ni and Co. Atomization in a quartz cell of Co and Ni volatile species, generated by an addition of sodium tetrahydroborate to an acidified solution of the analytes, has been reported for the first time in this paper. Spectral correction was

successfully employed to avoid NO band interference at Zn 213 nm line. The strong memory effect on the sequential detection of Cd, Cu, Zn, and Ni was observed and diminished by introducing a flow of Ar/air every five replicate measurements. The method is promising for Ag detection, as no memory effect and good linearity were obtained.

#### Acknowledgements

This work was part of a project sponsored by the Xunta de Galicia, Ref. PGIDIT07PXIB209034PR.

J. Villanueva-Alonso acknowledges the financial support of the Spanish Government throughout her FPU scholarship, and Elena Peña-Vázquez acknowledges Isidro Parga Pondal Program of the Regional Government of Galicia.

#### References

- [1] B. Welz, High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 69–71.
- [2] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M.G.R. Vale, High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry, what can we expect? *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 220–229.
- [3] H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M.D. Huang, M. Okrus, B. Radziuk, Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: a historical perspective, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 1015–1030.
- [4] B. Welz, D.L.G. Borges, F.G. Lepri, M.G.R. Vale, U. Heitmann, High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry – an analytical and diagnostic tool for trace analysis, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 873–883.
- [5] P. Pohl, Recent advances in chemical vapour generation via reaction with sodium tetrahydroborate, *Trends Anal. Chem.* 23 (2004) 21–27.
- [6] P. Pohl, B. Prusisz, Chemical vapor generation of noble metals for analytical spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007) 753–762.
- [7] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, High-resolution continuum source AAS, The better way to do atomic absorption spectrometry, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
- [8] D.P. Torres, D.L.G. Borges, M.A. Vieira, A.J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann, Determination of mercury in biological samples treated with tetramethylammonium hydroxide by cold vapor high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry with trapping in a gold-treated graphite tube, 9th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Book of Abstracts, Barquisimeto, Venezuela, 2006, p. 190–191.
- [9] X. Du, S. Xu, Flow-injection chemical vapor-generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* 370 (2001) 1065–107.
- [10] G. Ertas, O.Y. Ataman, Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of gold by vapor formation and in situ trapping in graphite tubes, *App. Spectrosc.* 58 (2004) 1243–1250.
- [11] A.S. Luna, R.E. Sturgeon, R.C. De Campos, Chemical vapor generation: atomic absorption by Ag, Au, Cu, and Zn following reduction of aquo ions with sodium tetrahydroborate(III), *Anal. Chem.* 72 (2000) 3523–3531.
- [12] S. Xu, R.E. Sturgeon, Flow injection chemical vapor generation of Au using a mixed reductant, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 101–107.
- [13] T. Matoušek, J. D. dina, M.J. Vobecky, Continuous flow chemical vapour generation of silver for atomic absorption spectrometry using tetrahydroborate(III) reduction – system performance and assessment of the efficiency using instrumental neutron activation analysis, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 52–56.
- [14] T. Matoušek, R.E. Sturgeon, Surfactant assisted chemical vapour generation of silver for AAS and ICP-OES: a mechanistic study, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 487–494.
- [15] J. Dedina, Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: on the way towards the ideal atomizer, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 846–872.
- [16] O.Y. Ataman, Vapor generation and atom traps: atomic absorption spectrometry at the ng, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 825–834.
- [17] E. Peña-Vázquez, J. Villanueva-Alonso, P. Bermejo-Barrera, Optimization of a vapour generation method for metal determination using ICP-OES, *J. Anal. At. Spectrom.* 22 (2007) 642–649.
- [18] E. Peña-Vázquez, J. Villanueva-Alonso, P. Bermejo-Barrera, Vapor generation for metal determination in steels using ICP-OES, *At. Spectrosc.* 29 (2008) 180–185.
- [19] W. Sun, R. Suo, Enhancement reagents for simultaneous vapor generation of zinc and cadmium with intermittent flow system coupled to atomic fluorescence spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 509 (2004) 71–76.
- [20] Merck interactive table of elements: <http://pse.merck.de/merck.php?lang=EN>.
- [21] P. Smichowski, S. Farías, S. Pérez Arisbarreta, Chemical vapour generation of transition metal volatile species for analytical purposes: determination of Zn by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Analyst* 128 (2003) 779–775.
- [22] Y.L. Feng, R.E. Sturgeon, J.W. Lam, Chemical vapor generation characteristics of transition and noble metals reacting with tetrahydroborate(III), *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1435–1442.
- [23] A. D'Ulivo, M. Onor, E. Pitzalis, Role of hydroboron intermediates in the mechanism of chemical vapor generation in strongly acidic media, *Anal. Chem.* 76 (2004) 6342–6352.
- [24] J. Dedina, W. Welz, Quartz tube atomizers for hydride generation atomic absorption spectrometry: mechanism for atomization of arsine. Invited lecture, *J. of Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 307–314.
- [25] U. Heitmann, B. Welz, D.L.G. Borges, F.G. Lepri, Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1222–1230.

