

ZUBÍA	10	11-23	Logroño	1992
-------	----	-------	---------	------

OPTIMIZACIÓN DE LA DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO(V) POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR UV-VISIBLE (DIODE-ARRAY) TRAS LA GENERACIÓN DEL HIDRURO*

T. Compañón Pinillos**
J. Sanz Asensio**
J. Galbán Bernal***
F. Gallarta González**

RESUMEN

Dado el gran interés industrial del antimonio, así como la elevada toxicidad de la mayoría de sus compuestos, con gran repercusión medio-ambiental, se ha fijado como finalidad de este trabajo la puesta a punto de un nuevo método para la determinación de este elemento, a partir de su máximo estado de oxidación (Sb(V)).

El método basado en la generación del hidruro de antimonio se compone de dos fases; en una primera se procede a la generación del hidruro en un recipiente de generación donde se introduce la muestra. La segunda fase consiste en arrastrar el hidruro de antimonio, con un gas inerte, hacia una cubeta de cuarzo situada en un Espectrofotómetro de Absorción Molecular "Diode-Array". Con ambas fases se ha conseguido una optimización de los parámetros responsables de la mejor generación y detección del hidruro en fase gaseosa.

Se ha utilizado como instrumentación un espectrofotómetro de absorción molecular equipado con el sistema de detección Diode-Array, hecho que ha permitido el estudio de la influencia de las distintas variables experimentales sobre el espectro de

* Recibido el 30 de Abril de 1990. Aprobado el 11 de Mayo de 1992.

** Química Analítica. Universidad de La Rioja. 26001 Logroño.

*** Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. Zaragoza.

absorción molecular del hidruro, en un amplio rango de longitudes de onda, de forma rápida y precisa.

La optimización se ha realizado a una longitud de onda de 198 nm obteniéndose como parámetros óptimos los siguientes:

- 1. Volumen del generador: 10 mL.*
- 2. Medio de generación ácido: HCl 0,5 M.*
- 3. Caudal del gas portador (nitrógeno): 525 mL.*
- 4. Volumen de muestra: 0,5 mL.*
- 5. Volumen de borohidruro sódico: 2,0 mL.*
- 6. Concentración de borohidruro sódico: 2 % (m/v).*

Palabras clave: Antimonio, Hidruro, Espectrofotometría de Absorción Molecular UV-Visible, Fase gas, Diode-Array, Optimización.

The purpose of this research has been the design of a new method for the determination of antimony, taking as starting point its maximum state of oxidation (Sb(V)). Industrial interest of antimony and the high toxicity of most of its compounds, which provokes important consequences in relation with natural systems preservation, justify the relevance of this work.

The method, which is based on antimony hydride generation, consists of two steps. First, antimony hydride is generated in generating vessel, where the sample has been previously introduced. In the second step, antimony hydride is transported with the help of an inert gas to a flow-cell situated in a "Diode-Array" Spectrophotometer of Molecular Absorption. In this way, by following the two steps mentioned, parameters relative to generation and hydride detection have been optimized.

Instrumentation used includes a Spectrophotometer of Molecular Absorption with a Diode-Array detection system, which has enabled us to study quickly and with precision the influence of different experimental variables on molecular absorption spectra, along a broad range of wavelengths.

Optimization has been reached at a wavelength of 198 nm, being the optimum parameters obtained the following:

- 1. Generator volume: 10 mL.*
- 2. Acid generation medium: HCl 0.5 M.*
- 3. Nitrogen flow-rate: 525 mL/min.*
- 4. Sample volume: 0.5 mL.*
- 5. Sodium borohydride volume: 2.0 mL.*
- 6. Sodium borohydride concentration: 2 % (m/v).*

Key words: Antimony, Hydride, UV-Visible Molecular Absorption Spectrophotometry, Gas phase, Diode-Array, Optimization.

0. INTRODUCCIÓN

La generación de fases volátiles ha sido últimamente muy utilizada para la determinación de aquellos elementos que poseen dificultad de generar tales fases.

Este amplio campo se basa fundamentalmente en dos aspectos como son, por una parte, la obtención de una inicial preconcentración del elemento, que implica un aumento de sensibilidad en la determinación analítica del mismo, y por otra, una separación selectiva del mismo, lo que posibilita la eliminación de la mayor parte de interferencias debidas a la presencia de otros componentes en la muestra.

En función de las características mencionadas, esta técnica de determinación analítica ha experimentado un gran avance en un intento de mejorar las condiciones de generación que den lugar a un incremento de la sensibilidad y una mejora del límite de detección alcanzado, de forma que aumente el ámbito de aplicación del método. Dentro de esta línea se sitúan un gran número de trabajos, basados en la formación de distintas fases volátiles caracterizadas principalmente por mostrar una determinada estabilidad y concentración que posibilite la realización de un espectro molecular. De esta forma se determinaron SO_2 , NO , AsH_3 y PH_3 , así como diversos iones inorgánicos tras la generación de los distintos compuestos volátiles (SO_2 , I_2 , Br_2 , H_2S , ClNO , NH_3 o HCN) (Nicholson et al., 1976; Syty, 1979; Syty et al., 1980; Muroski et al., 1980; Grieve et al., 1981) utilizando como sistema de detección un Espectrofotómetro de Absorción Atómica modificado.

Dentro de las distintas fases volátiles ha sido la generación de hidruros, en acoplamiento con diversas técnicas instrumentales, uno de los métodos más utilizados últimamente en la determinación de gran número de elementos, destacando la utilización de la Espectroscopía de Emisión Atómica con distintas fuentes de excitación (arco de corriente continua y alterna, chispa eléctrica, plasma de corriente continua (D.C.P.), plasma inducido por microondas (M.I.P.), plasma de acoplamiento inductivo (I.C.P.) (De Oliveira et al., 1983; Zhang et al., 1988) y rayo Laser, Espectroscopía de Fluorescencia Atómica (Wang, 1988), Emisión Molecular en Cavidad Metálica, Espectroscopía de Absorción Atómica con atomización con llama (Castillo et al., 1982; Castillo et al., 1986) o electrotérmica y la Espectrofotometría de Absorción Molecular (E.A.M.) en fase gaseosa (Sanz et al., 1988; Sanz et al., 1988).

Este trabajo establece las condiciones óptimas para la determinación de antimonio(V) por Espectrofotometría de Absorción Molecular, tras la generación en un matraz erlenmeyer de su hidruro, utilizando borohidruro sódico como agente reductor, el cual es arrastrado inmediatamente hacia el interior de una célula de flujo (célula de medida) mediante el empleo de nitrógeno como gas portador. La determinación se realiza mediante un Espectrofotómetro de Absorción Molecular UV-Visible equipado con un detector "Diode-Array", constituido por una batería de fotodiodos, que permite la realización de un espectro molecular entre 190 y 820 nm en un corto periodo de tiempo (0,1 s), así como la variación de los valores de absorbancia frente al tiempo para una o varias longitudes de ondas.

1. PARTE EXPERIMENTAL

1.1. Reactivos y disoluciones

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de calidad analítica (R.A.), y las disoluciones se prepararon mediante el empleo de agua bidestilada. La relación de estos reactivos y sus disoluciones es la siguiente:

- Disolución patrón de antimonio(V) de 100 $\mu\text{g/mL}$, preparada disolviendo 2,1594 g de antimoniato potásico ($\text{KSb}(\text{OH})_6$) en agua.
- Disolución de borohidruro sódico en agua a diferentes concentraciones. Dichas disoluciones se desechan transcurrida una hora desde su preparación.
- Ácido clorhídrico (R.A.) (36 % (m/v); $d = 1,19 \text{ g/mL}$).
- Ácido nítrico (R.A.) (65 % (m/v); $d = 1,40 \text{ g/mL}$).
- Ácido sulfúrico (R.A.) (96 % (m/v); $d = 1,84 \text{ g/mL}$).
- Ácido acético 2 M.
- Hidróxido sódico 2 M.
- Nitrógeno gas, calidad C-50.

Las disoluciones de menor concentración se prepararon por disolución de las anteriores con agua, inmediatamente antes de ser utilizadas.

1.2. Instrumental

Espectrofotómetro de Absorción Molecular UV-Visible, modelo Hewlett-Packard 8451A "Diode-Array" que lleva incorporado un microprocesador HP 85, y los periféricos siguientes:

- Teclado HP98155A.
- Unidad de discos HP9121.
- Trazador de gráficos HP7475A.
- Impresora HP-THINK JET.
- Célula de cuarzo de flujo continuo Hellma 174 QS con paso óptico de 1 cm.
- Balanza analítica de precisión METTLER H-10.
- Caudalímetro regulado con una válvula de aguja.
- Bidestilador de vidrio POBEL.
- Ordenador HP-VECTRA, para el tratamiento de datos y obtención de gráficas (GOLDEN GRAPHICS SYSTEM como Software).

1.3. Resultados y discusiones

Para la realización de las medidas se utilizó el sistema de generación diseñado por J. Sanz y colaboradores (Fig. 1), así como los soportes informáticos necesarios para las medidas de las absorbancias en lo que concierne al barrido de longitudes de onda, absorbancia máxima y área del espectro del hidruro a la longitud de onda en el máximo de absorbancia (Sanz et al., 1988).

En la Fig. 2 se muestra la forma de un espectro obtenido del hidruro de antimonio, a partir de antimonio(V), observando el máximo de absorbancia para una longitud de onda de 198 nm. Una imagen más clara se expone en el espectro

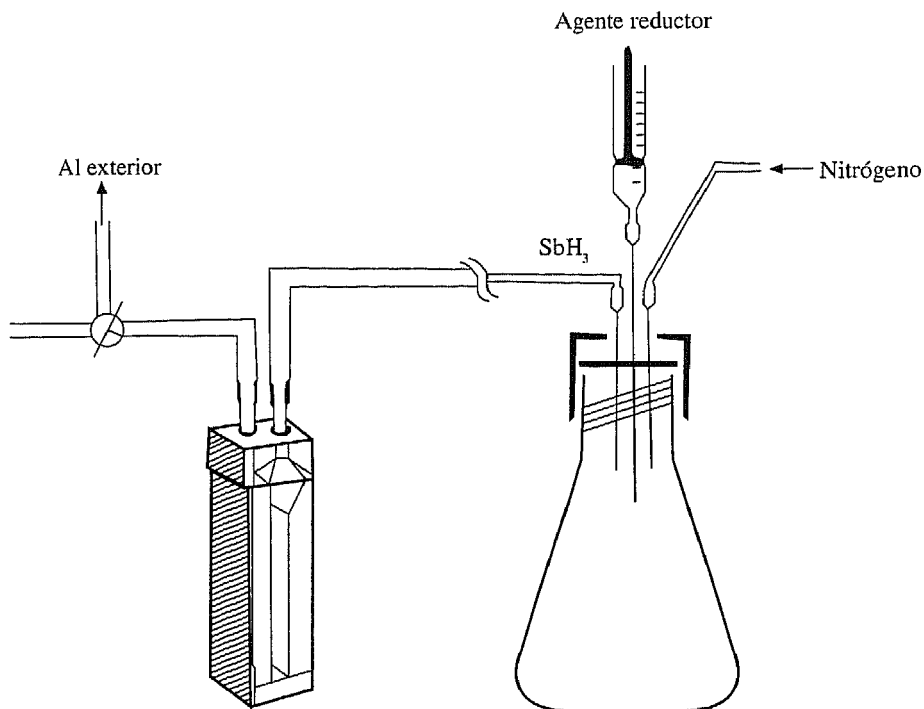


Fig. 1: Sistema de generación.

tridimensional que muestra la Fig. 3, al representar la variación de los valores de absorbancia frente a la longitud de onda y el tiempo.

Los valores ideales de las variables experimentales que afectan a la generación y determinación del hidruro de antimonio (medio y concentración, concentración y volumen de agente reductor, caudal del gas portador, volumen de disolución matriz y volumen del matraz generador) se determinaron consecutivamente a partir del estudio de la variación mostrada por el valor de absorbancia máxima y el área del espectro, a la longitud de onda seleccionada de 198 nm.

Los resultados alcanzados dieron como óptimo un medio de generación en ácido clorhídrico, pues medios diferentes (sulfúrico, nítrico, acético) condujeron a resultados semejantes o de inferior calidad. La concentración óptima se situó en 0,5 M (Figs. 4 y 5) ya que concentraciones inferiores originaban un transporte deficiente del hidruro hacia el interior de la célula, y concentraciones superiores producían un exceso de hidrógeno que dificultaba la realización práctica de la medida.

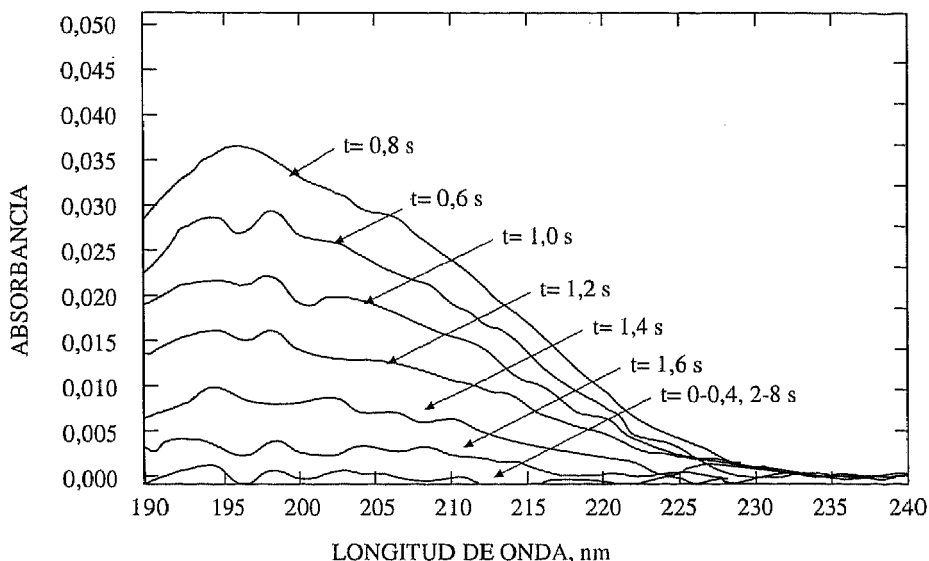


Fig. 2: Espectro generado por el hidruro de antimonio a su paso por la cubeta de medida.

Como agente reductor se empleó borohidruro sódico alcanzándose la mayor eficacia y mejores condiciones de realización práctica cuando se utilizaron 2 mL al 2 % (m/v). El estudio se realizó utilizando disoluciones acuosas con diferentes concentraciones del mismo (0,5, 1, 2, 3, 4 y 5 % (m/v)) y diferentes volúmenes (0,5, 1, 2, 3, 4 y 5 mL). Los resultados obtenidos se muestran en las Figs. 6 y 7, donde se ofrecen las variaciones de los valores de absorbanza y área frente a la concentración y volumen de borohidruro sódico.

El volumen de disolución-muestra total que se mostró óptimo (matraces generadores de 16 y 25 mL), tanto para los valores de absorbanza máxima como para los valores de área, correspondieron al menor volumen de disolución empleado (0,5 mL), según muestran las (Figs. 8 y 9). Estos resultados son acordes con los esperados ya que al mantener la concentración de clorhídrico relativamente alta la generación de hidrógeno aumentará al incrementarse el volumen de muestra utilizado, diluyendo de esta forma la concentración del hidruro.

Una vez conocida la influencia del volumen de muestra empleado se procedió a determinar el tipo y volumen del matraz generador a utilizar, lográndose los mejores resultados al utilizar un matraz erlenmeyer de 10 mL, tal como se refleja en la tabla siguiente.

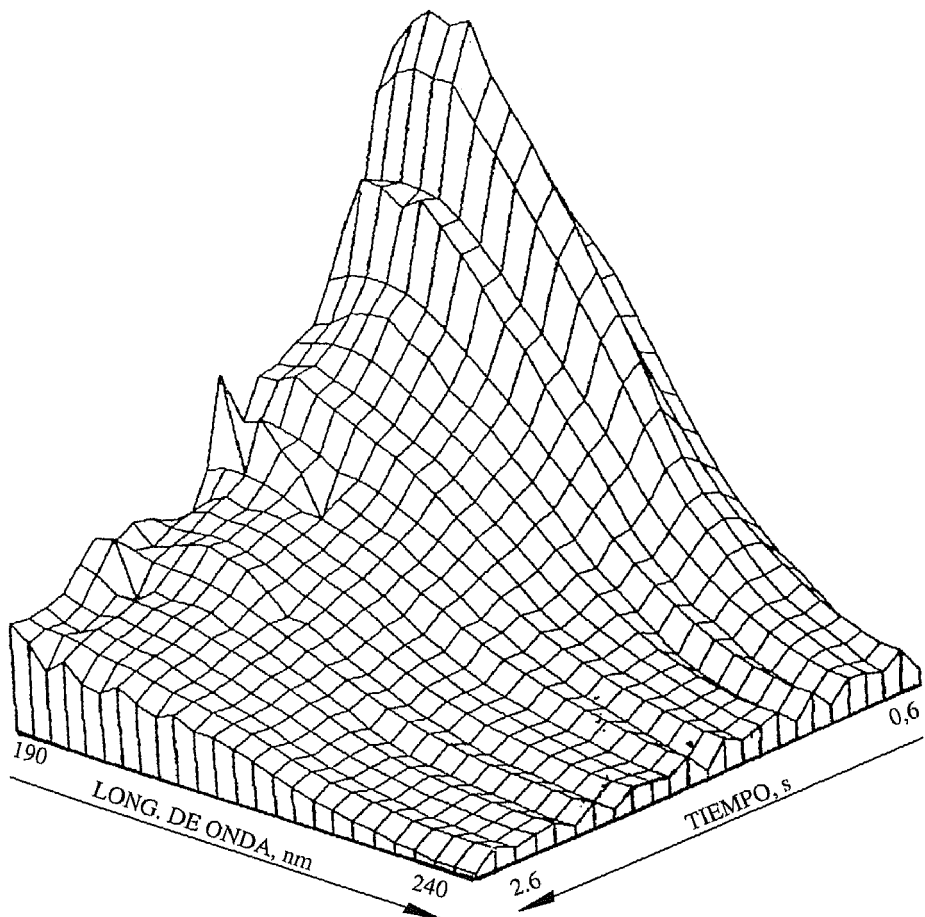


Fig. 3: Variación de la absorbancia del hidruro de antimonio con el tiempo y la longitud de onda.

Variación de los valores de Absorbancia máxima y área con el volumen del matraz erlenmeyer generador

Vol. matraz erlenmeyer (mL)	Área	Absorbancia máxima
10	0,0701	0,0559
16	0,0754	0,0514
25	0,0974	0,0331

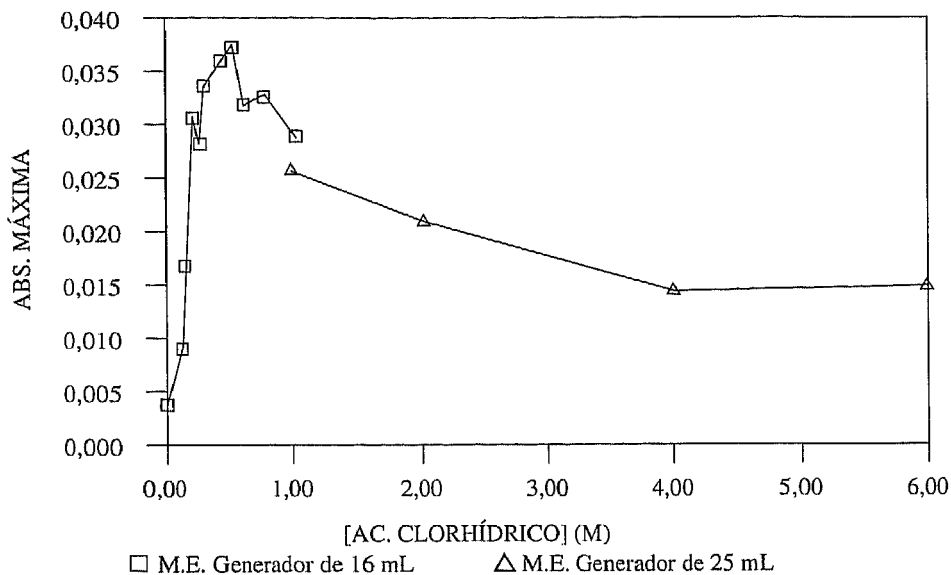


Fig. 4: Variación de la absorbancia con la concentración del ácido clorhídrico.

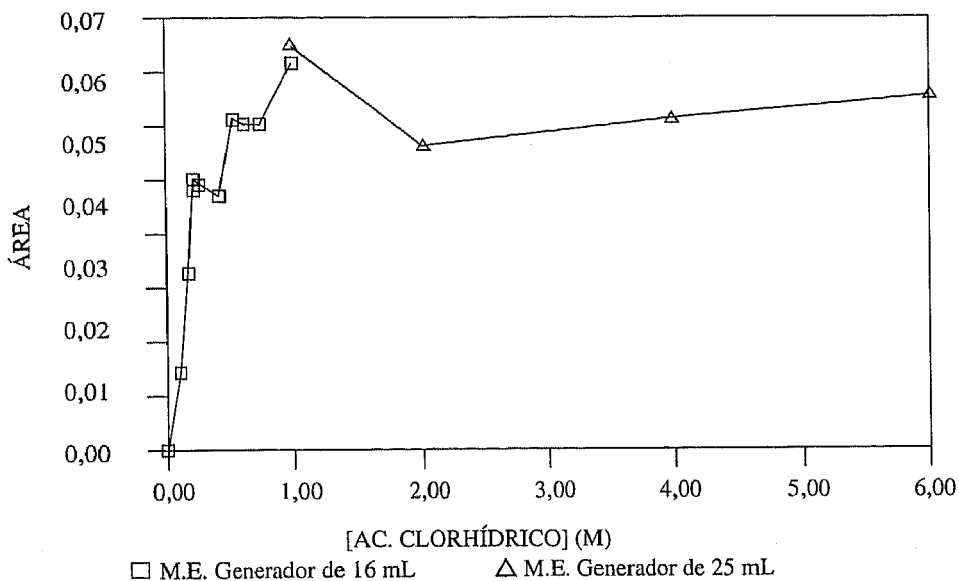


Fig. 5: Variación del área con la concentración del ácido clorhídrico.

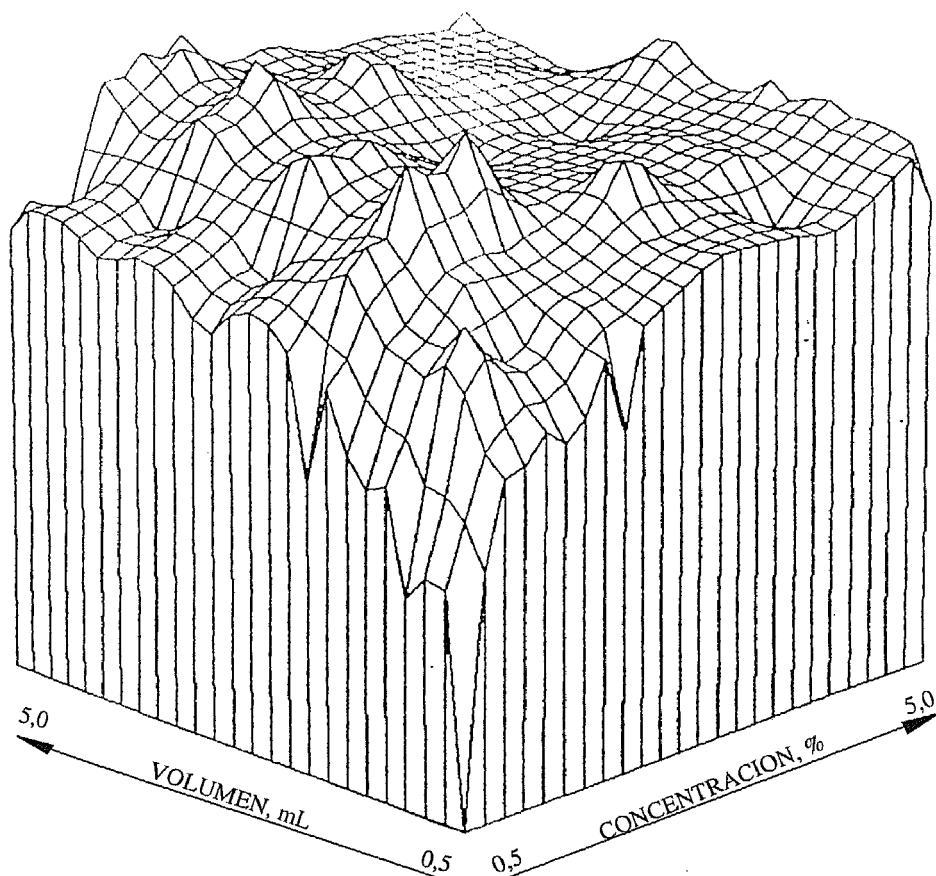


Fig. 6: Variación de la absorbancia con la concentración y el volumen de borohidruro sódico.

Finalmente se procedió a optimizar el caudal de gas portador, nitrógeno. Los resultados obtenidos se muestran en las (Figs. 10 y 11), observándose que la modificación de esta variable (en las condiciones hasta ahora fijadas como óptimas) no influye de forma drástica sobre los valores de absorbancia máxima aunque sí sobre los valores de área y perfiles de cola conseguidos. Los valores de absorbancia máxima y área son máximos para los caudales de nitrógeno más bajos, pero los perfiles de cola no empiezan a ser mínimamente reproducibles hasta no superados los 500 mL/min por lo que se optó por elegir como valor idóneo un caudal de nitrógeno de 525 mL/min.

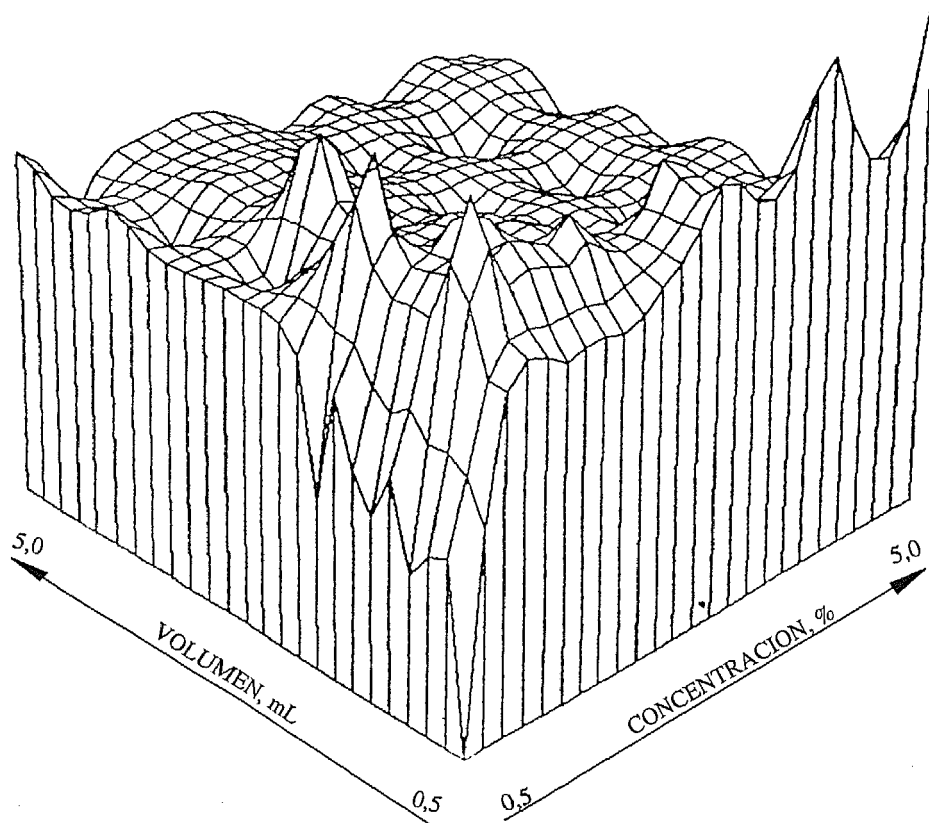


Fig. 7: Variación del área con la concentración y volumen de borohidruro sódico.

1.4. Conclusiones

En función de los resultados obtenidos, para la determinación de antimonio(V) por la técnica combinada HG-MAS, se proponen los parámetros que se muestran en la tabla siguiente:

Relación de las condiciones óptimas para la determinación de Sb(V) mediante la técnica combinada G.H. - G.P.M.A.S.

Condiciones	Valores óptimos
Longitud de onda de medida	198 nm
Volumen total de disolución	0,5 mL
Caudal del gas portador	525 mL/min
Volumen del matraz generador	10 mL
Concentración borohidruro sódico	2 %
Volumen borohidruro sódico	2 mL
Medio y concentración	HCl 0,5 M

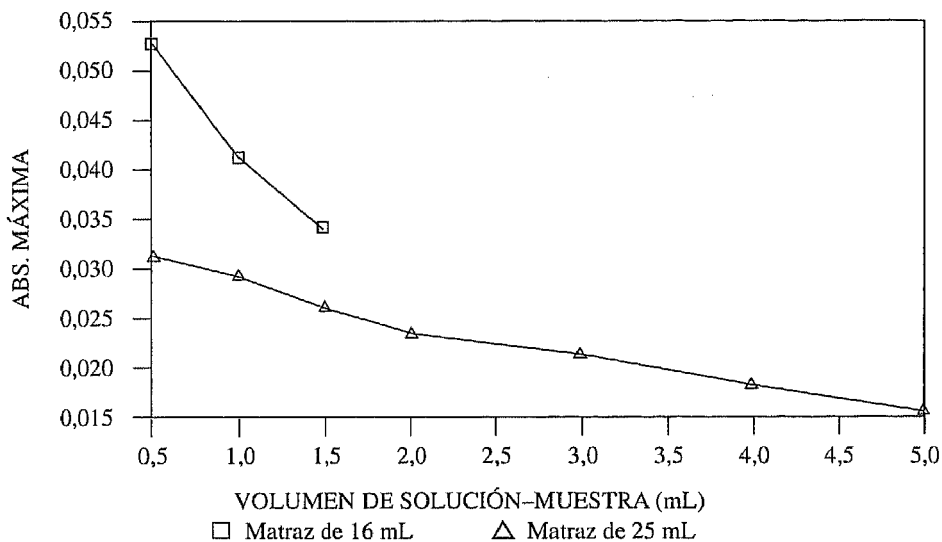


Fig. 8: Variación de la absorbancia con el volumen de disolución-muestra.

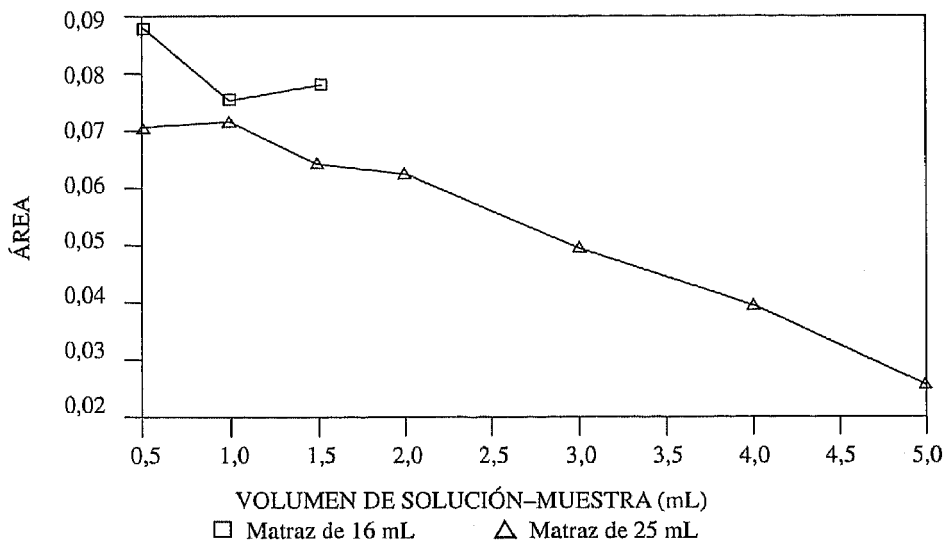


Fig. 9: Variación del área con el volumen de disolución-muestra.

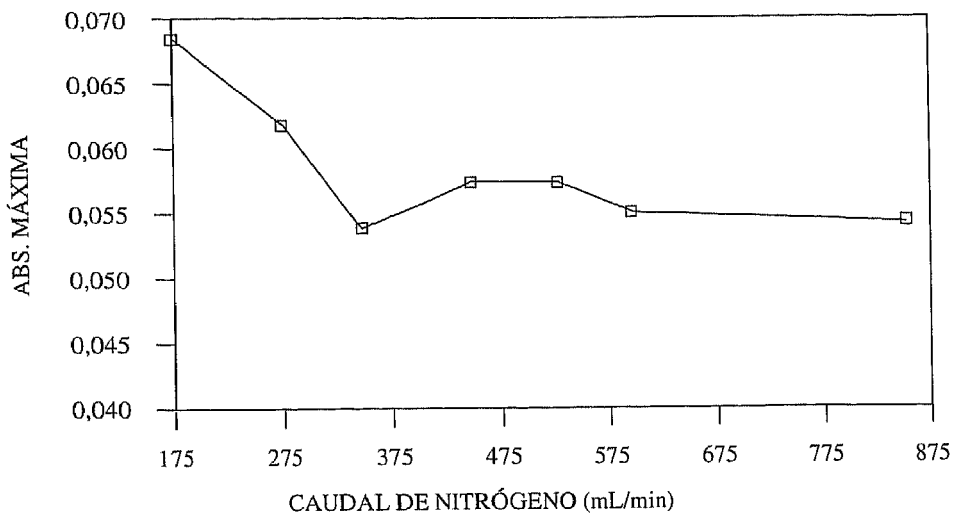


Fig. 10: Variación de la absorbancia con el caudal del nitrógeno.

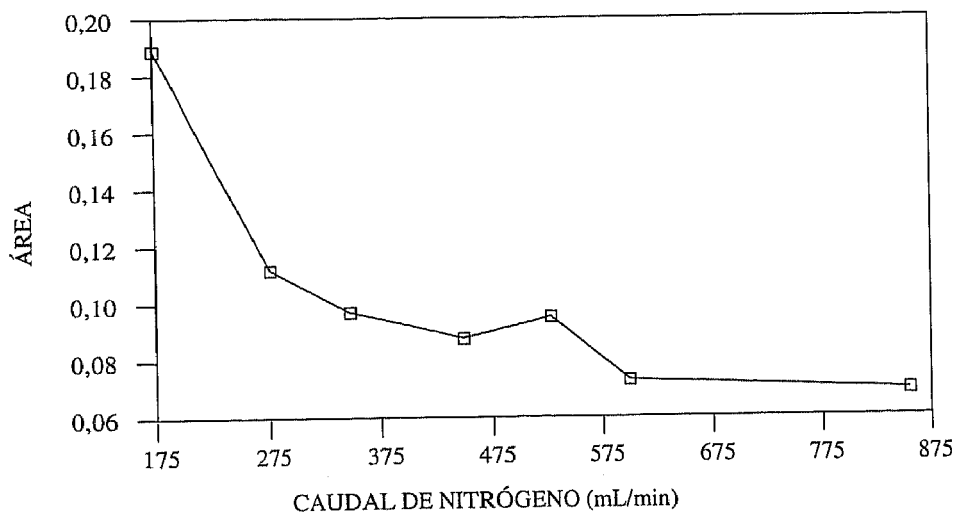


Fig. 11: Variación del área con el caudal de nitrógeno.

2. AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Estudios Riojanos por la ayuda que ha concedido para la realización de este trabajo.

A la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (Proyecto N. 541 A.783), que ha permitido la adquisición de la instrumentación utilizada.

BIBLIOGRAFÍA

- Castillo, J.R., Lanaja, J., Martínez, M.C. y Aznárez, J., 1982. Flame atomic absorption determination of antimony in atmospheric particulates by using direct atomization of the covalent hydride. *Analyst* . (107), 1488.
- Castillo, J.R., Mir, J.M., Martínez, M.C., 1986. Estudio de la aplicación de la técnica combinada HCV-EAA a la determinación de antimonio. *Quim. Anal.* (15), 3.
- De Oliveira, E., McLaren, J.W., Berman, S.S., 1983. Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in marine samples by inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. *Anal. Chem.* (55-13), 2.047-2.050.
- Grieve, S., Syty, A., 1981. Determination of cyanide by conversion to ammonia and ultra-violet absorption spectrometry in the gas phase. *Anal. Chem.* (53-11), 1.711-1.712.
- Muroski, C.C., Syty, A., 1980. Determination of the ammonium ion by evolution of ammonia and ultra-violet absorption spectrometry in the gas phase. *Anal. Chem.* (52-1), 143-145.
- Nicholson, G., Syty, A., 1976. Determination of iodide and bromide by molecular-absorption spectrophotometry following oxidation. *Anal. Chem.* (48-11), 1.481-1.484.
- Syty, A., 1979. Determination of sulphide by evolution of hydrogen sulphide and absorption spectrometry in the gas phase. *Anal. Chem.* (51-7), 911-914.
- Syty, A., Simmons, R., 1980. Determination of nitrite by ultra-violet absorption spectrometry in the gas phase. *Anal. Chim. Acta.* (120), 163-170.
- Sanz, J., Gallarta, F., Galbán, J., 1988. Determination of selenium by hydride generation ultraviolet-visible molecular absorption spectrometry with diode-array detection. *Analyst.* (113), 1.387-1.391.
- Sanz, J., Gallarta, F., Galbán, J., Castillo, J.R., 1988. Antimony determination by hydride generation UV-visible molecular absorption spectrophotometry with diode-array detection. *Fresenius'Z Anal. Chem.* (330), 510-515.
- Wang, Y., 1988. Application of the dissolution of sample by hydrochloric acid saturated with potassium chlorate to hydride AFS. *Lihua Jianyan, Huaxue Fence.* (24-1), 35.
- Zhang, Z., Zeng, X., Huang, B., 1988. Hydride generation of arsenic, antimony and bismuth in nonaqueous media for ICP AES. *Fenxi Huaxue.* (15-9), 801-805.