

|       |    |       |         |      |
|-------|----|-------|---------|------|
| ZUBÍA | 10 | 53-85 | Logroño | 1992 |
|-------|----|-------|---------|------|

## GENERACIÓN DE HIDRUROS - ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR UV-VIS EN FASE GAS. DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO, ANTIMONIO Y SELENIO\*

**F. Gallarta González\*\***

**J. Sanz Asensio\*\*\***

**J. Galbán Bernal\*\*\*\***

### RESUMEN

*La Generación de Hidruros (GH) acoplada a la Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) es un método perfectamente estandarizado a nivel mundial, para determinar los elementos que forman hidruros covalentes volátiles, y que ha sido una línea de investigación prioritaria en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza. En este trabajo se modifica la técnica de medida, efectuándose la determinación mediante el acoplamiento Generación de Hidruros - Espectrometría de Absorción Molecular en Fase Gas (GH-EAMFG). La Espectrometría de Absorción Molecular (EAM) se ha usado para determinar hidruros que se conducen hasta una disolución que contiene un reactivo espectrofotométrico, pero la medida continua en fase gas, no ha sido posible hasta la aparición de los detectores de red de diodos.*

*Arsina, estibina y seleniuro de hidrógeno se generan con tetrahidruroborato(III) de sodio, desde una disolución acuosa ácida y se transportan hasta una cubeta de flujo colocada en un espectrofotómetro de absorción molecular con detección de red de diodos. Se optimizan los diferentes parámetros que afectan a la generación y determi-*

\* Recibido el 7 de abril de 1992. Aprobado el 11 de mayo de 1992.

\*\* Profesor asociado a tiempo parcial. Departamento de Química Analítica. Edificio de Ciencias (Universidad de La Rioja). C/ Obispo Bustamante, 3. 26001 Logroño.

\*\*\* Profesor titular. Departamento de Química Analítica. Edificio de Ciencias (Universidad de La Rioja). C/ Obispo Bustamante, 3. 26001 Logroño.

\*\*\*\* Profesor titular. Departamento de Química Analítica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. Ciudad Universitaria. 50009 Zaragoza.

*nación de los hidruros. Se obtiene la repetibilidad, la reproducibilidad, la calibración y el límite de detección. El estudio de interferencias aporta algunas conclusiones sobre las causas de las interferencias en fase gas. La aplicación más importante de este método es la determinación simultánea de dos o tres elementos.*

*Palabras clave: Arsénico, Antimonio, Selenio, Generación de Hidruros (GH), Espectrometría de Absorción Molecular en Fase Gas (EAMFG), Determinación Simultánea.*

*Hydride Generation (HG) coupled to Atomic Absorption Spectrometry (AAS) is a method for determining the elements that form volatile covalent hydrides, largely used in the Analytical Chemistry Department of University of Zaragoza. In this work, the determination is carried out by coupling Hydride Generation - Gas Phase Molecular Absorption Spectrometry (HG-GPMAS). Molecular Absorption Spectrometry (MAS) has been used to determine hydrides carried into a solution containing a spectrophotometric reagent, but the continuous measure in the gas phase, has not been possible until the appearance of diode array detectors.*

*Arsine, stibine and hydrogen selenide are generated with sodium tetrahydroborate(III), from an acid aqueous solution and they are transported into a flow-cell placed in a molecular absorption spectrophotometer with diode array detection. The different parameters affecting the generation and determination of hydrides are optimized. Repeatability, reproducibility, calibration and detection limit are obtained. The interference study provides some conclusions about the causes of gas phase interferences. The more important application of this method is the simultaneous determination of two or three elements.*

*Key words: Arsenic, Antimony, Selenium, Hydride Generation (HG), Gas Phase Molecular Absorption Spectrometry (GPMAS), Simultaneous Determination.*

## 0. INTRODUCCIÓN

Uno de los aspectos de la química analítica que más se está desarrollando en la actualidad, es la puesta a punto de procedimientos de introducción de muestras en sistemas instrumentales de análisis.

Uno de estos procedimientos es la generación de hidruros (GH), que se ha extendido rápidamente, debido a que presenta varias ventajas importantes: preconcentración del analito, eliminación parcial de interferencias, generación a temperatura ambiente y empleo de sistemas de generación sencillos.

Las ventajas que presenta el acoplamiento: formación de fases volátiles-espectrometría de absorción molecular (EAM), han sido ya recogidas por algunos

investigadores, y en los últimos años se han ofrecido varias alternativas en este campo.

## 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Generación de hidruros

Los métodos de GH utilizados en determinaciones analíticas, se basan en una reacción capaz de generar hidrógeno naciente en el seno de la disolución donde se halla el analito. El método más clásico hace uso de la reacción de Marsh, que consiste en la adición de zinc a un medio ácido diluido (Milner et al., 1979), pero sirve únicamente para generar arsina y estibina. Desde la aparición del tetrahidruroborato(III) de sodio:  $\text{NaBH}_4$ , como reactivo de GH, es el agente más utilizado, pues genera con éxito todos los hidruros covalentes volátiles (HCV) conocidos y de manera casi instantánea. El modo de empleo más común de este reactivo es en disolución acuosa, a pesar de que su estabilidad es escasa (Knechtell et al., 1978), por lo que se recomienda su preparación en el momento de usarlo.

Para la generación de los hidruros de As, Sb y Se, los ácidos más utilizados han sido los ácidos minerales fuertes, y en concreto el HCl, por su facilidad de manejo y la ausencia de reacciones secundarias.

Arsénico, antimonio y selenio presentan en disolución, dos estados de oxidación a partir de los cuales es posible, a priori, realizar la generación del correspondiente hidruro, pero el rendimiento de generación depende en gran medida de la forma química en la que se encuentren. El As(III) presenta un rango de pH, 0 a 10, desde el que se puede generar el hidruro, mientras que el As(V) no da señal por encima de pH 5 (Aggett et al., 1976). Sinemus et al. (1981) encuentran que la misma cantidad de As(V) que de As(III), en idénticas condiciones de generación, producen una señal transitoria de similar área, pero de una altura de pico menor en el caso del As(V). Respecto al antimonio, se pueden hacer consideraciones similares a las comentadas para el As (Welz et al., 1980). La generación de seleniuro de hidrógeno sólo se puede realizar cuantitativamente a partir de Se(IV).

La cantidad de reductor a utilizar depende de la acidez del medio, del sistema de medida y del sistema de generación. También hay que tener en cuenta que, cuanto mayor sea el volumen de disolución de agente reductor, mayor será la dilución del analito y, por tanto, menor será el rendimiento de generación. En este sentido, es unánime la elección de mayores concentraciones y menores volúmenes de disolución de reductor.

Puesto que los HCV son compuestos más o menos inestables, cuanto más pequeño sea el camino que el hidruro debe atravesar en la disolución, mayor será el rendimiento de generación. Esto trae consigo la utilización de volúmenes de disolución pequeños. Por el mismo motivo, el recipiente de generación debe tener

el volumen muerto más pequeño posible, con el objeto de evitar una innecesaria dilución del hidruro y la consiguiente disminución de la señal analítica.

## 1.2. Almacenamiento y transporte de HCV

La GH es inmediata si el reductor empleado es el tetrahidruroborato(III), por lo que no es necesario un sistema de retención del hidruro formado, pero en alguna aplicación particular pueden almacenarse los HCV más estables (Fujita et al., 1986). Los sistemas más empleados son la trampa de nitrógeno líquido (Van Cleuvenbergen et al., 1988) o un recipiente para almacenar el gas a presión (Narasaki, 1988).

Estos sistemas de recogida almacenan el hidruro como tal molécula, bien en fase líquida o gas. La retención del hidruro en disolución acuosa u orgánica de diversos compuestos inorgánicos, lleva consigo una reacción entre el hidruro y el compuesto correspondiente, con lo que el hidruro como tal molécula desaparece, pero su elemento formador se logra separar de su matriz original y se concentra en la disolución de recogida (Tsalev et al., 1987).

Las determinaciones mediante espectrometría atómica con atomización electro-térmica, pueden recoger y descomponer el hidruro en la cámara de grafito, hasta el momento de la atomización del elemento formador (Matusiewicz et al., 1990).

La GH no es una técnica de determinación, por lo que el hidruro hay que arrastrarlo hasta el dispositivo de medida. El hidrógeno generado en el proceso de reducción ayuda a separar el hidruro del seno de la disolución, y puede ser suficiente para arrastrarlo hasta el dispositivo de medida. Pero este transporte puede mejorarse con arrastre mediante un gas inerte: nitrógeno, argón, helio, etc.

## 1.3. Técnicas de determinación de HCV

Casi todas las técnicas instrumentales de determinación se han acoplado con la GH, pero en esta revisión, únicamente se comentarán las técnicas atómicas y las moleculares.

Dentro de las técnicas atómicas, la espectrometría de absorción atómica ha sido la más estudiada, utilizándose todo tipo de atomizadores: llama (Castillo et al., 1989), tubo de cuarzo (Castillo et al., 1989) y cámara de grafito (Matusiewicz et al., 1990). La gran ventaja que presenta la espectrometría de emisión atómica es la determinación simultánea de elementos (Pye et al., 1988). Una alternativa que está resultando de gran interés es el acoplamiento: GH —cromatografía de gases— espectroscopía atómica, donde la GH se utiliza como técnica de derivatización precolumna, pudiéndose llevar a cabo estudios de especiación (Ebdon et al., 1988).

Los acoplamientos entre GH y técnicas espectroscópicas moleculares han sido menos frecuentes, siendo la EAM la técnica más usada. Dicho acoplamiento admite dos posibilidades de trabajo: en disolución y en fase gas. En el acoplamiento en

disolución, se mide la absorbancia de un compuesto resultante de la reacción entre el hidruro más un reactivo espectrofotométrico (Merry et al., 1980). El acoplamiento en fase gas se tratará más ampliamente en el apartado 1.5.

#### 1.4. Interferencias en la generación y determinación de HCV

Las especies que interfieren sobre la generación y determinación de HCV se pueden dividir según la fase en la que actúan: líquida o gas. Las interferencias en fase líquida son comunes a todas las técnicas de determinación, ya que influyen en el proceso de generación. En cambio, las que actúan en fase gas, serán particulares de cada técnica analítica.

Las interferencias en fase líquida son las más abundantes. No todos los autores coinciden en el grado de interferencia de una especie dada, ni siquiera en las especies que interfieren o no. Este desacuerdo se atribuye a la diferente actuación de la interferencia según las condiciones de generación.

Casi todos los autores coinciden en señalar que: cationes alcalinos, alcalinotérreos, Cr(III), Mn(II), Zn(II) y Al(III) y aniones como halogenuros, nitratos y sulfatos, no presentan interferencia significativa; cationes de elementos de transición Ni(II), Co(II), Cu(II), Ag(I), Au(III) son interferencias muy severas; otras especies como Fe(III), Cd(II) o Hg(II) presentan un nivel de interferencia que depende en gran medida de las condiciones de generación.

Las interferencias provocadas por los elementos de transición han sido muy estudiadas, enfocándose la investigación en su mecanismo de actuación y su eliminación. Se han citado diferentes causas de interferencia: consumo preferencial del agente reductor por parte de la especie interferente, absorción del hidruro generado sobre el precipitado metálico formado al adicionar el agente reductor y/o descomposición catalítica del hidruro (Kirkbright et al., 1978) y formación de sales insolubles entre el analito reducido y la interferencia en forma catiónica (Welz et al., 1984).

Los métodos propuestos para la eliminación de interferencias dependen del mecanismo de actuación de las mismas: dilución de la muestra (Raptis et al., 1980), retención del hidruro (Smith, 1975), modificación del medio de reacción (Aggett et al., 1976), formación de complejos (Boampong et al., 1988) u otros métodos.

#### 1.5. Espectrometría de absorción molecular en fase gas

Como antecedentes de esta técnica se pueden indicar las determinaciones mediante EAM de analitos previamente volatilizados. En este sentido, se han desarrollado diferentes procedimientos analíticos, que se pueden encuadrar en una de las siguientes metodologías:

1. Formación de moléculas a temperatura alta, tras la atomización de sus elementos formadores.

2. Formación de moléculas en fase líquida y posterior volatilización, o evaporación, de las mismas.
3. Determinación de analitos que son gases a temperatura ambiente, como es el caso de los hidruros que se mencionan en este trabajo.

La gran ventaja de esta última alternativa frente a las dos primeras, radica en la no utilización de temperatura superior a la ambiente, pero su mayor inconveniente es que sólo es aplicable a moléculas que son gases a temperatura ambiente y a analitos que pueden transformarse fácilmente en sustancias volátiles.

La medida se puede efectuar sobre una muestra que está en fase gas: 1) con un equipo de absorción atómica del que se elimina el dispositivo de atomización y efectuando la determinación a una sola longitud de onda (Koga et al., 1985; Winkler et al., 1976), ó 2) con un equipo de absorción molecular que suministra información cualitativa y cuantitativa (Rezchikov et al., 1985).

Para la medida de la absorción molecular de volátiles generados a partir de una disolución que contiene el analito a determinar, Cresser et al. (1976) acuñaron el término "Espectrometría de Absorción Molecular en Fase Gas" (EAMFG). El primer trabajo sobre esta técnica fue la determinación de sulfitos mediante la generación de dióxido de azufre (Syty, 1973).

*Tabla I. Analitos y gases generados a partir de ellos, determinados por EAMFG a temperatura ambiente*

| Analito  | Gas                              | Referencia              |
|--|----------------------------------|-------------------------|
| SO <sub>3</sub> <sup>=</sup>                                       | SO <sub>2</sub>                  | Syty (1973)             |
| S  | SO <sub>2</sub>                  | Ruschak et al. (1982)   |
| S <sup>=</sup>   | H <sub>2</sub> S                 | Anwar et al. (1986)     |
| Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>                                   | Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> | Nicholson et al. (1976) |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                                       | NOCl                             | Syty et al. (1980)      |
| CN <sup>-</sup>  | NH <sub>3</sub>                  | Kupchella et al. (1984) |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , urea | NH <sub>3</sub>                  | Anigbogu et al. (1983)  |

## 2. OBJETIVOS

La finalidad global del presente trabajo es la evaluación analítica de nuevos métodos de determinación de As(III), As(V), Sb(III), Sb(V) y Se(IV), basados en la combinación de: la generación de los HCV de las mencionadas especies químicas y la determinación de dichos hidruros mediante espectrometría de absorción molecular UV-visible en fase gas.

Esta finalidad general se puede dividir en los siguientes objetivos más concretos:

1. Optimización de los parámetros experimentales.
2. Estudios de repetibilidad, reproducibilidad, límite de detección y rango de linealidad.

3. Estudios de interferencias.
4. Análisis de muestras reales.
5. Determinación simultánea de elementos.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Aparatos, reactivos y disoluciones

El dispositivo instrumental se compone de:

— Espectrofotómetro de absorción molecular UV-Vis *Hewlett Packard 8451A "diode array"*, dotado de unidad de discos flexibles y trazador de gráficas.

— Cubeta de flujo *Hellma 174 QS*, de cuarzo (Fig. 1).

— Sistema de generación (Fig. 1): consta de un matraz con la parte superior del cuello roscada, un tapón sujeta un séptum que cierra la boca del generador. Dicho séptum está atravesado por tres agujas: 1) para la inyección de la disolución de agente reductor, 2) para la introducción del gas portador y 3) para la salida de los gases.

— Caudalímetro de válvula de aguja, para controlar el caudal del gas portador (Fig. 2).

Durante todo el trabajo se utilizó agua bidestilada y las disoluciones preparadas se guardaron en frascos de polietileno:

— Disoluciones estándar de As(III), As(V), Sb(III), Sb(V) y Se(IV) de 1,000  $\mu\text{g/mL}$ .

— Disolución de tetrahidruroborato(III) de sodio preparada antes de usarse, y desechada transcurridos 30 minutos.

— Ácidos concentrados: clorhídrico, sulfúrico, nítrico y acético.

— Disoluciones de interferencias de 40,000  $\mu\text{g/mL}$ , de todos los cationes y aniones ensayados.

— Nitrógeno gas, tipo C-50.

#### 3.2. Procedimiento operativo

Para llevar a cabo la generación del hidruro se toma el volumen de muestra deseado y se introduce en el matraz de generación. Se cierra herméticamente la boca del matraz, el nitrógeno entra en el generador, pasa a través de la cubeta y se realiza una medida de referencia. A continuación se toma con la jeringa la disolución de  $\text{NaBH}_4$  y se inyecta sobre la muestra.

La obtención de los espectros de absorción molecular en función de la longitud de onda a diferentes tiempos (Fig. 3), se logra con el programa informático en BASIC que se lista a continuación (Programa I):

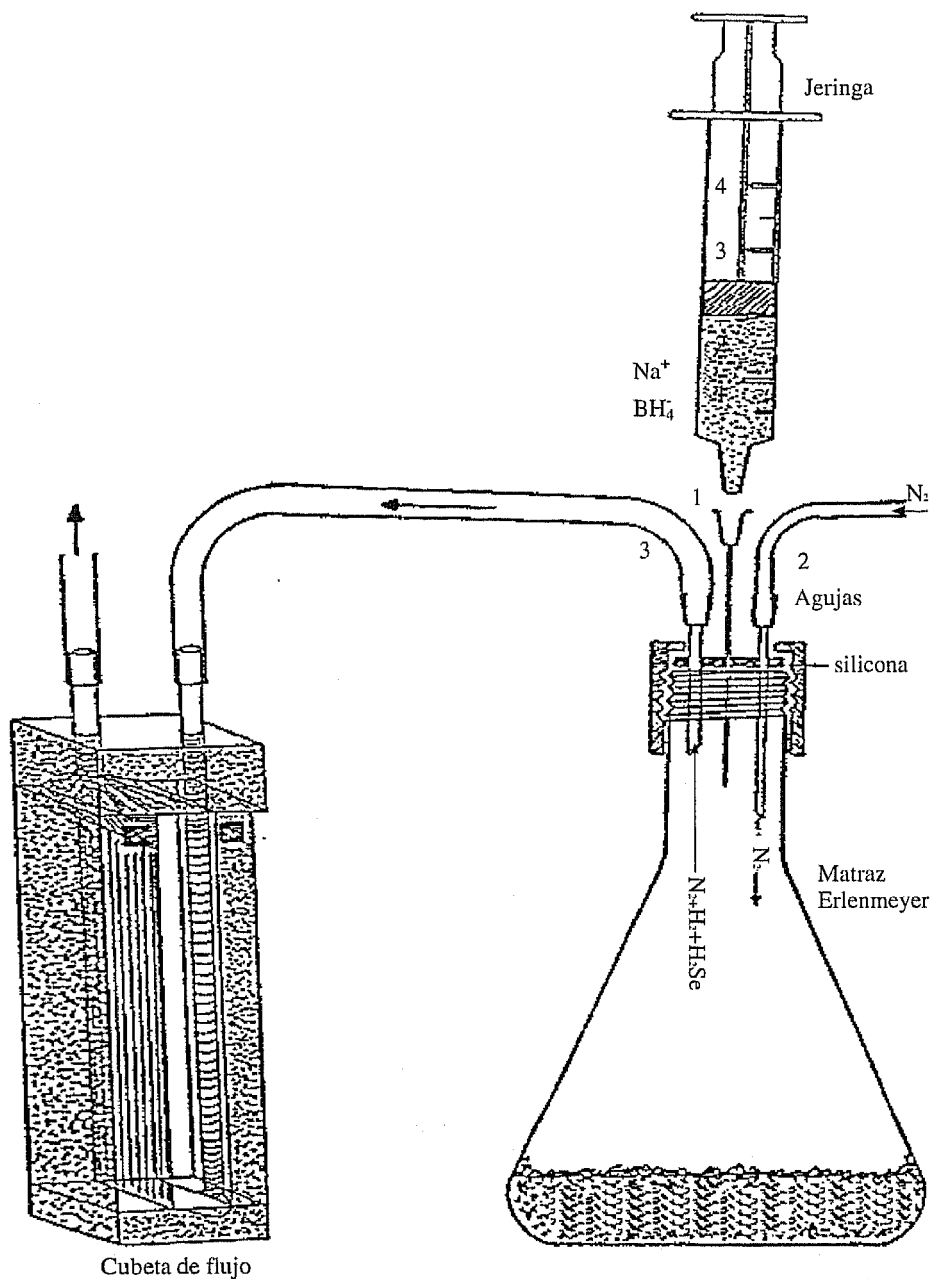


Fig. 1: Sistema de generación y cubeta de medida.



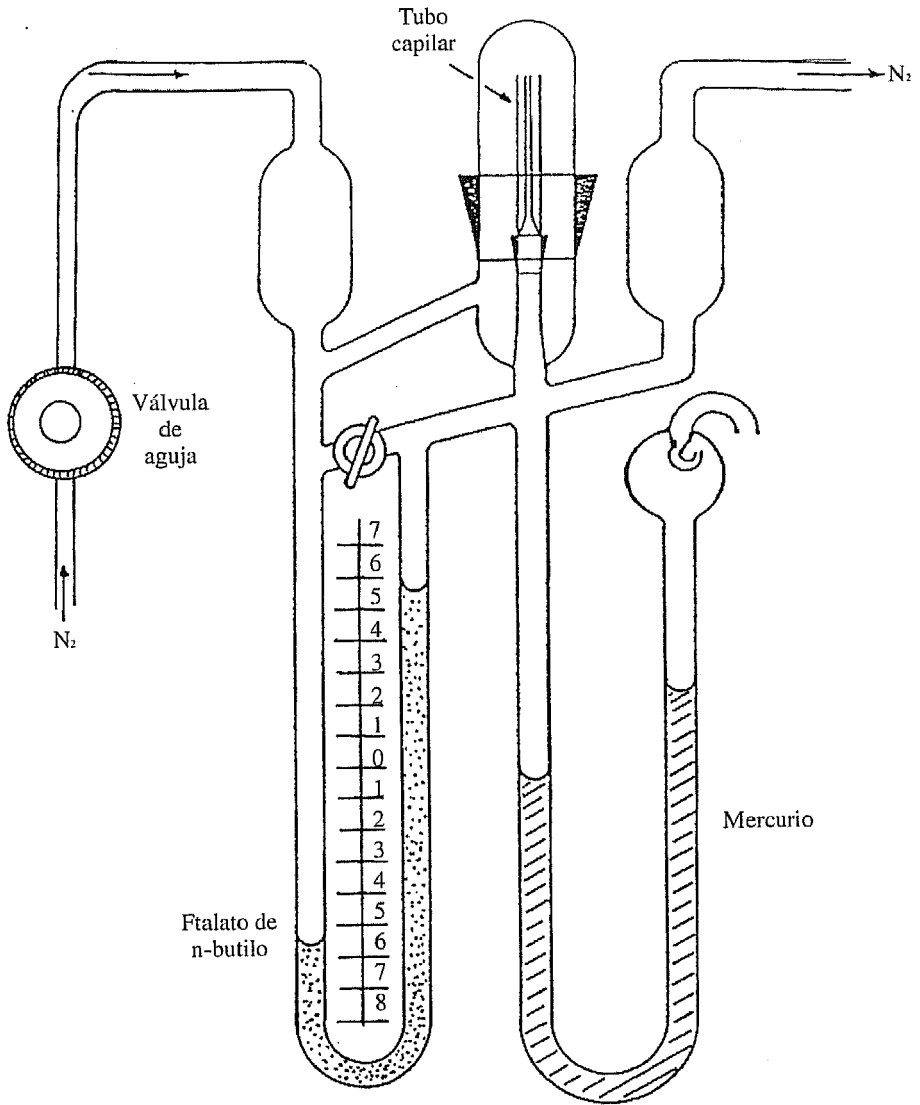


Fig. 2: Caudalímetro de válvula de aguja.

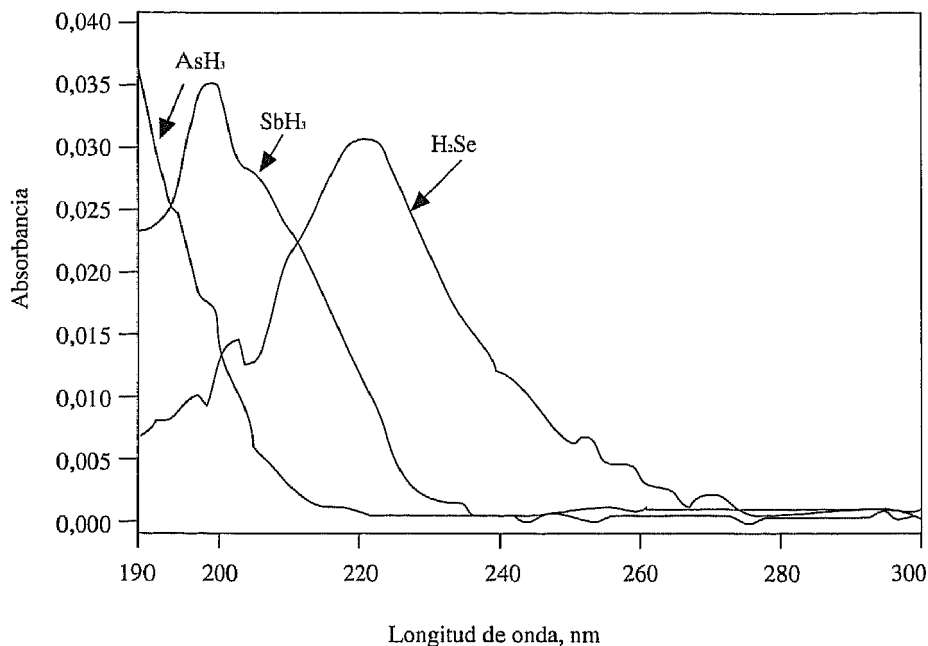


Fig. 3: Espectros de absorción molecular.

Programa I

```

10 LAMBDA 190 TO 300
20 MODE 0, 1
30 ERASE STANDARD
40 ABSORBANCE
50 MEASURE 0.1, 0.2, 0, 8
60 REM ** Medida de la absorbancia de los hidruros **
70 FOR I=1 TO 40
80 IF NMEAS<I THEN 80
90 TO STANDARD I
100 NEXT I
110 END

120 REM ** Presentación de los espectros en pantalla **
130 OVERLAY 190, 300, 0, 0.100
140 FOR I=1 TO 40
150 RECALL STANDARD I
160 PLOTTER
170 NEXT I
180 END
    
```

Para obtener los registros de absorbancia en función del tiempo (A-t) a una longitud de onda fija (Fig. 4), se utiliza otro programa listado a continuación.

*Programa II*

```

10 LAMBDA {190/198/220}! * Según el hidruro *
20 Y-SCALE
30 PLOTTER 1
40 MODE 0, 1
50 MEASURE 0.1, 0.1, 0, 8
60 REM ** Trazado de la señal transitoria en pantalla **
70   FOR I=1 TO 80
80   IF NMEAS<I THEN 80
90   NEXT I
100  END

110 REM ** Obtención del área y la altura máxima de pico **
120   A=0, M=0
130   FOR Y=1 TO 80
140   X=Y/10
150   A=A+VALUE(X)
160   M=MAX (M, VALUE(X))
170   NEXT Y
180  PRINTER 1
190  PRINT "Área de pico (s) ="; A*0.1
200  PRINT "Altura de pico ="; M
210  END
    
```

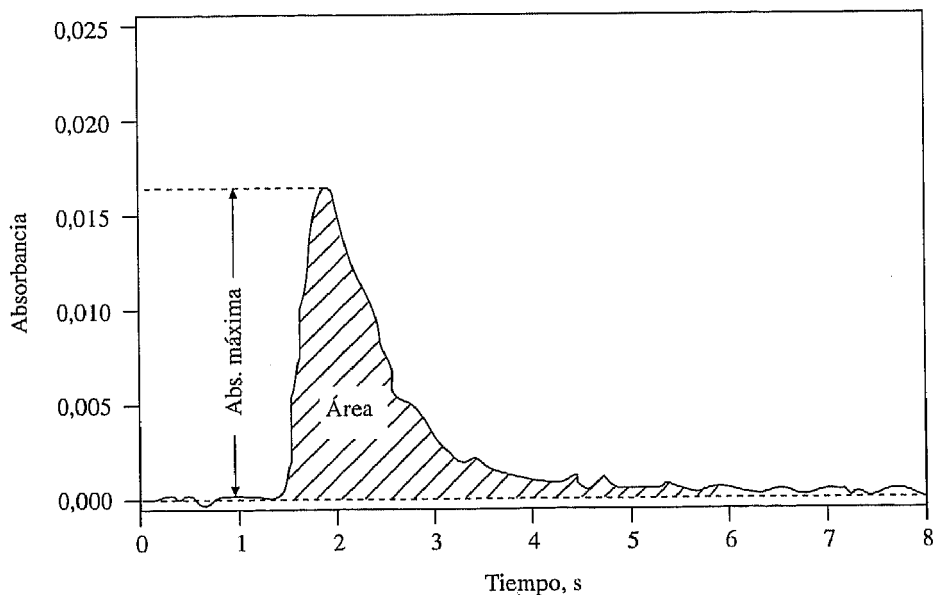


Fig. 4: Registro de absorción molecular en función del tiempo.

### 3.3. Ensayos previos

Los primeros ensayos se realizaron para comprobar si es posible utilizar la técnica de EAM para realizar la determinación cuantitativa de los hidruros generados y para seleccionar unas condiciones experimentales de partida para la optimización. También se realizaron pruebas para confirmar que las señales obtenidas se deben a los hidruros correspondientes: ensayos en blanco y medidas de absorción atómica.

De los espectros de absorción molecular mostrados en la Fig. 3, obtenidos en diversos ensayos, se desprenden las siguientes conclusiones:

1. La forma del espectro es independiente del estado de oxidación del elemento.
2. Las longitudes de onda de máxima absorción para cada hidruro son: arsina, menor de 190 nm; estibina,  $198 \pm 2$  nm y seleniuro de hidrógeno,  $220 \pm 2$  nm.
3. Su forma y la longitud de onda de máxima absorción son independientes de las condiciones de generación.

### 3.4. Optimización de condiciones experimentales

La optimización de las variables que afectan a la generación y determinación se realizó de forma secuencial, de modo que el valor encontrado como óptimo para cada parámetro, se consideró constante para optimizar los restantes. La optimización se realizó considerando los valores de altura máxima y área de los registros A-t a las longitudes de onda de máxima absorción.

#### 3.4.1. Concentración y tipo de ácido

Aunque en la bibliografía el ácido más adecuado para la GH es el HCl, en este trabajo también se han optimizado otros ácidos minerales fuertes. En la Tabla II se muestran a modo de ejemplo unos resultados obtenidos, de los que se pueden extraer dos conclusiones generales:

1. Existe un intervalo de concentración de ácido para el que la señal es óptima. Con concentraciones por debajo de ese rango no se consigue generar la totalidad del hidruro de forma rápida; y con concentraciones superiores se produce un aumento del área del registro A-t.
2. Más que la concentración del ácido, lo que influye en la generación del hidruro es la concentración de iones hidronio. Así, para ácido sulfúrico se obtienen unos valores de concentración molar óptimos, que son aproximadamente la mitad que para ácido clorhídrico o nítrico, y para ninguna concentración de ácido acético se obtienen señales significativas.

Tabla II. Valores de altura y área de pico de la estibina generada a partir de Sb(V), según la concentración de ácido

| Acidez, M | Absorbancia máxima |                  |                                | Área de pico, s |                  |                                |
|-----------|--------------------|------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|--------------------------------|
|           | HCl                | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | HCl             | HNO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 0         | 0,000              | 0,000            | 0,000                          | 0,000           | 0,000            | 0,000                          |
| 0,05      | —                  | —                | 0,013                          | —               | —                | 0,026                          |
| 0,1       | 0,009              | 0,013            | 0,016                          | 0,012           | 0,033            | 0,029                          |
| 0,15      | 0,017              | 0,019            | 0,026                          | 0,028           | 0,044            | 0,040                          |
| 0,2       | 0,031              | 0,023            | 0,031                          | 0,043           | 0,039            | 0,051                          |
| 0,25      | 0,032              | 0,034            | 0,035                          | 0,045           | 0,063            | 0,055                          |
| 0,3       | 0,034              | 0,035            | 0,037                          | 0,044           | 0,060            | 0,060                          |
| 0,35      | —                  | —                | 0,035                          | —               | —                | 0,060                          |
| 0,4       | 0,036              | 0,035            | 0,034                          | 0,041           | 0,075            | 0,062                          |
| 0,5       | 0,037              | 0,036            | 0,029                          | 0,053           | 0,084            | 0,064                          |
| 0,6       | 0,033              | 0,035            | —                              | 0,052           | 0,082            | —                              |
| 0,75      | 0,031              | 0,034            | —                              | 0,058           | 0,059            | —                              |
| 1         | 0,029              | 0,035            | —                              | 0,062           | 0,060            | —                              |

### 3.4.2. Volumen y forma del recipiente generador

Por la sencillez del sistema de generación de hidruros empleado, es fácil modificar el recipiente de generación. Se diseñaron, construyeron y ensayaron generadores de diversas formas (Erlenmeyer alto, Erlenmeyer bajo, Erlenmeyer plano, tubo de ensayo, matraz redondo y matraz cilíndrico) y volúmenes (10, 15, 25, 50 y 100 mL). No en todos los casos se pudieron emplear los generadores de menor volumen, pues el exceso de gases producidos arrastraron burbujas de líquido a la cubeta, con lo que se invalidó la medida.

A la vista de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La forma del generador no influyó significativamente sobre la señal analítica, excepto con el matraz Erlenmeyer plano.
2. El volumen óptimo del generador fue el mínimo que fue posible ensayar para cada especie, por el motivo apuntado.
3. El volumen del recipiente no afectó al rendimiento de generación del hidruro, sino a su transporte, como se aprecia en la forma de los registros A-t mostrados en la Fig. 5.

### 3.4.3. Volumen y concentración de disolución de reductor

El tetrahidruroborato(III) de sodio fue el único agente reductor que se ha utilizado en este trabajo. Dado que estas variables están íntimamente ligadas entre sí, se realizó una optimización conjunta de ambas. Los ensayos se realizaron modificando la concentración cada 2,5, 5,0 ó 10 g/L, y para cada valor de concentración se efectuaron pruebas con diferentes volúmenes, variándolos cada 0,5 ó 1,0 mL.

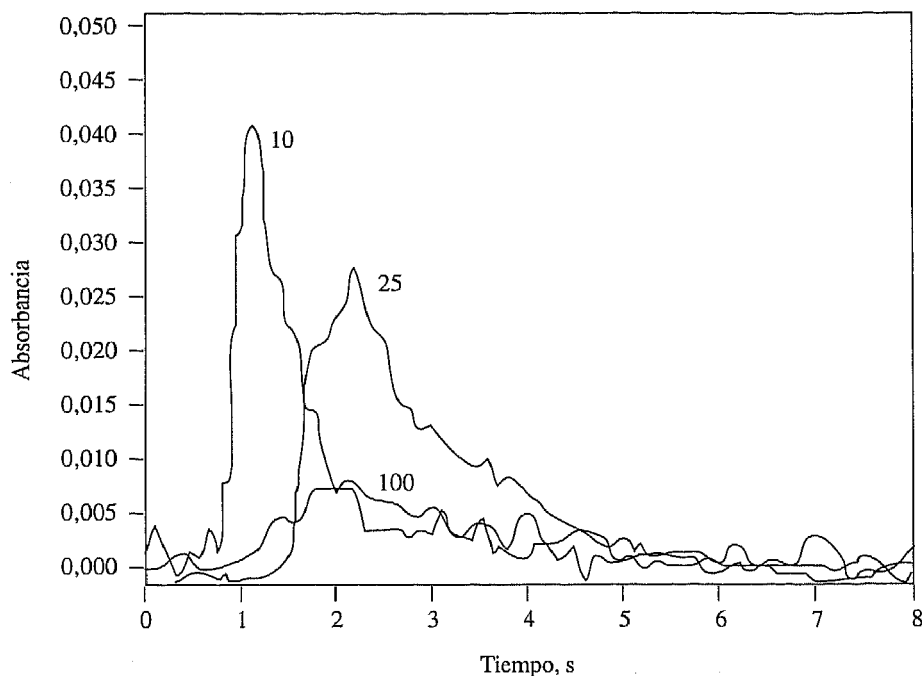


Fig. 5: Registros A-t de la estibina generada a partir de Sb(III), según el volumen del generador.

La cantidad de reductor añadida debe ser suficiente para que la reducción del analito sea eficaz, rápida y cuantitativa; por contra, una cantidad excesiva, produjo gran cantidad de hidrógeno que diluyó el hidruro generado, con la consiguiente pérdida de señal. Además, es necesario mantener un equilibrio entre el volumen y la concentración de la disolución de reductor.

Para evaluar estos resultados de forma más clara, se representan los valores de absorbancia máxima frente al volumen y la concentración en gráficas tridimensionales de curvas de nivel, como se muestra en la Fig. 6.

#### 3.4.4. Caudal de gas portador

Únicamente se empleó nitrógeno como gas portador. La optimización de su caudal se llevó a cabo controlando con el caudalímetro el flujo de entrada del gas, y variando secuencialmente el mismo de un ensayo a otro.

En la Fig. 7 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos para As(V). Se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1. La altura máxima de pico disminuyó lentamente al aumentar el caudal, debido a la progresiva dilución del hidruro en el conjunto de todos los gases que circulan por la cubeta.

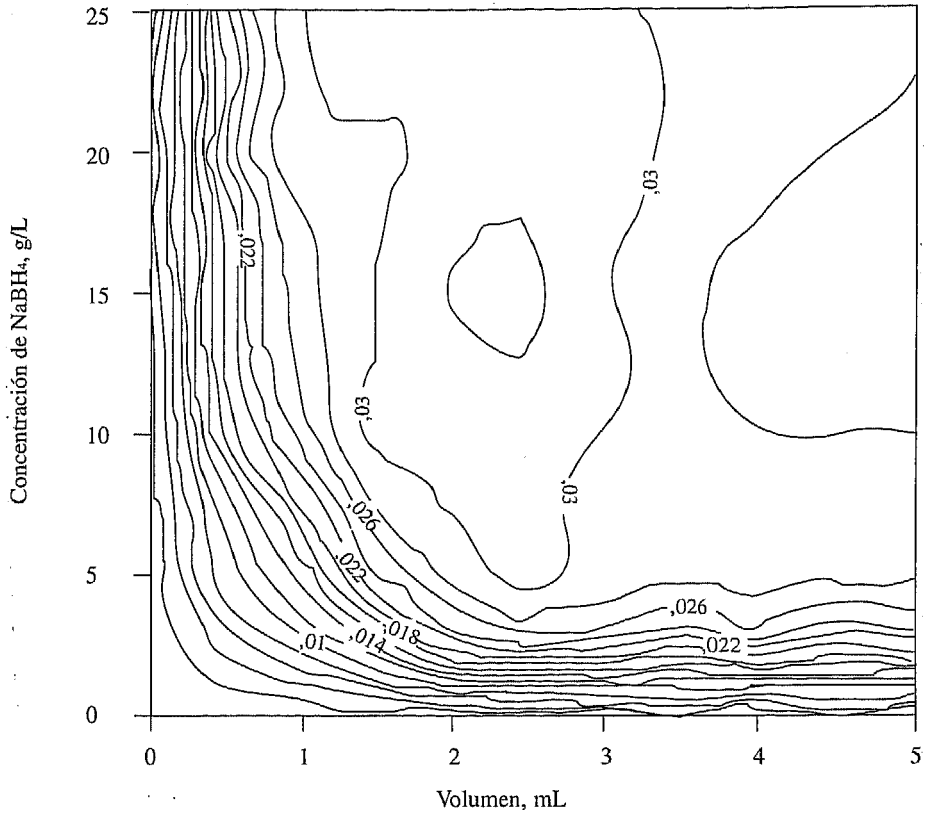


Fig. 6: Representación en curvas de nivel de la variación de la altura de pico de la arsina generada a partir de As(III), en función del volumen y la concentración de disolución de agente reductor.

2. El área del registro disminuyó bruscamente para caudales pequeños, pero más lentamente para caudales grandes.
3. La elección del caudal óptimo se hizo en función de tres condiciones: la obtención de una buena altura máxima de pico, una forma correcta del pico y que los valores de área y altura fueran reproducibles.

### 3.4.5. Volumen de muestra

La optimización de este parámetro se llevó a cabo colocando diferentes volúmenes de disolución muestra dentro del matraz de generación, pero manteniendo constante la cantidad de analito a partir de la que se generó el hidruro.

Como ejemplo, en la Tabla III se muestran los resultados obtenidos para As(III), As(V) y Se(IV).

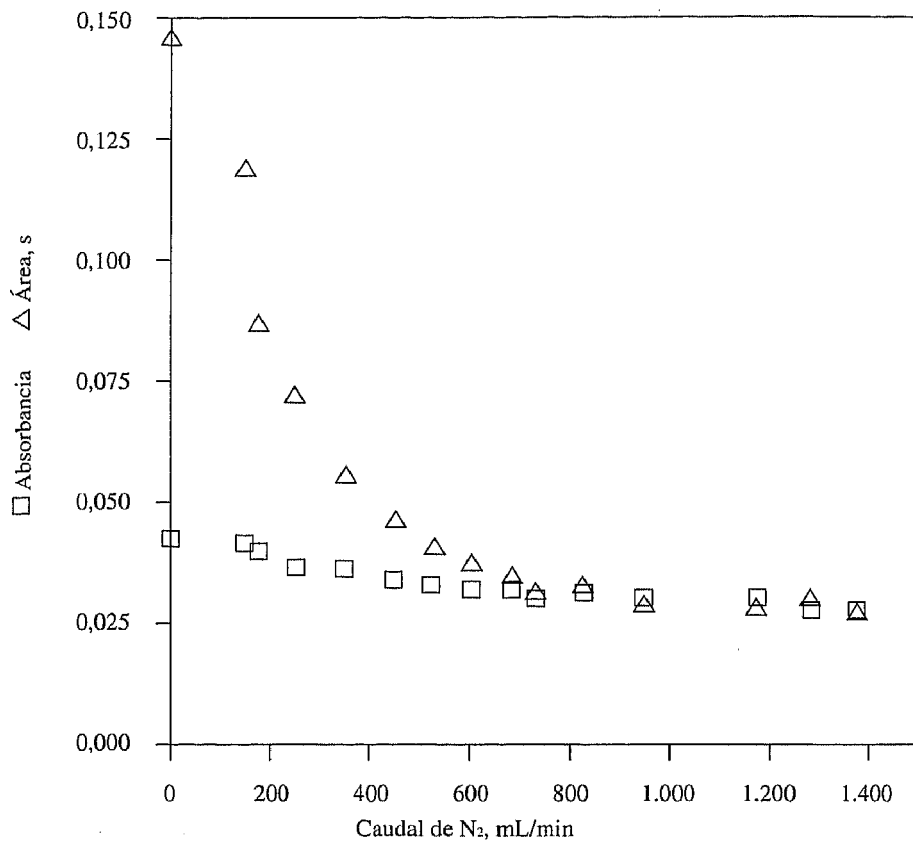


Fig. 7: Variación de la altura y del área de pico de la arsina generada a partir de As(V) con el caudal de nitrógeno.

Tabla III. Valores de altura y área de pico de los hidruros generados, en función del volumen de muestra

| Volumen, mL | Absorbancia máxima |       |        | Área de pico, s |       |        |
|-------------|--------------------|-------|--------|-----------------|-------|--------|
|             | As(III)            | As(V) | Se(IV) | As(III)         | As(V) | Se(IV) |
| 0,25        | —                  | —     | 0,008  | —               | —     | 0,008  |
| 0,5         | 0,039              | 0,035 | 0,013  | 0,064           | 0,048 | 0,011  |
| 0,75        | —                  | —     | 0,014  | —               | —     | 0,012  |
| 1,0         | 0,042              | 0,032 | 0,014  | 0,043           | 0,037 | 0,014  |
| 1,5         | 0,036              | 0,028 | 0,015  | 0,035           | 0,031 | 0,015  |
| 2,0         | 0,034              | 0,023 | 0,017  | 0,030           | 0,027 | 0,018  |
| 2,5         | 0,030              | —     | 0,015  | 0,030           | —     | 0,015  |
| 3,0         | 0,027              | 0,021 | 0,014  | 0,025           | 0,026 | 0,015  |
| 4,0         | 0,023              | —     | 0,010  | 0,027           | —     | 0,011  |
| 5,0         | 0,020              | —     | —      | 0,021           | —     | —      |



La principal conclusión que se puede obtener de estos resultados es que la señal analítica depende de la cantidad, así como de la concentración de analito en la muestra. La forma de los registros A-t viene afectada por el volumen total de muestra. Tanto con volúmenes altos como bajos, se obtuvieron registros anchos, debido al mal transporte del hidruro, bien por exceso o por defecto de hidrógeno.

### 3.4.6. Nueva optimización de parámetros

Una vez optimizadas secuencialmente todas las condiciones experimentales que influyen en la generación, transporte y determinación de los hidruros, existe el riesgo de obtener un máximo relativo de señal, por lo que se realizó un nuevo estudio de optimización secuencial de cada variable partiendo de las condiciones óptimas encontradas hasta este momento, y modificando cada parámetro en las proximidades del valor óptimo.

Una vez concluida la optimización, las condiciones experimentales encontradas en las que mejor se generaron, transportaron y determinaron, los distintos hidruros a partir de las diversas especies estudiadas, se muestran en la Tabla IV. Todos los estudios posteriores se llevaron a cabo en estas condiciones experimentales, si no se especifican otras.

*Tabla IV. Condiciones experimentales óptimas obtenidas*

|                                   | As(III) | As(V) | Sb(III) | Sb(V) | Se(IV) |
|-----------------------------------|---------|-------|---------|-------|--------|
| Longitud de onda, nm              | 190     | 190   | 198     | 198   | 220    |
| Acidez, M HCl                     | 0,25    | 0,5   | 0,25    | 0,5   | 0,25   |
| Caudal de N <sub>2</sub> , mL/min | 350     | 600   | 960     | 525   | 525    |
| Vol. de reductor, mL              | 2,5     | 5,0   | 1,0     | 2,0   | 2,5    |
| Conc. de reductor, g/L            | 15      | 50    | 15      | 20    | 7,5    |
| Volumen de muestra, mL            | 1,0     | 1,0   | 1,0     | 0,5   | 2,0    |
| Vol. de generador, mL             | 10      | 15    | 10      | 10    | 15     |

### 3.5. Repetibilidad y reproducibilidad

Los estudios de repetibilidad se realizaron en una sola sesión para cada analito, y tomando alícuotas de las mismas disoluciones del correspondiente analito, de ácido clorhídrico y de tetrahidruroborato(III) de sodio. Se efectuaron diez determinaciones consecutivas, obteniendo 10 valores de área de pico y 10 de altura máxima de pico. Los resultados estadísticos para As(III) se indican en la Tabla V.

Tabla V. Resultados estadísticos de repetibilidad para As(III)

|              | 10 $\mu\text{g}$ |         | 50 $\mu\text{g}$ |         |
|--------------|------------------|---------|------------------|---------|
|              | Altura           | Área, s | Altura           | Área, s |
| Valor máximo | 0,027            | 0,032   | 0,132            | 0,149   |
| Valor mínimo | 0,025            | 0,029   | 0,124            | 0,139   |
| Valor medio  | 0,026            | 0,031   | 0,128            | 0,144   |
| D.E.R., %    | 3,0              | 3,7     | 2,3              | 2,5     |

El estudio de reproducibilidad se realizó en diez sesiones de trabajo, partiendo de distintas disoluciones de los analitos, de ácido clorhídrico y de tetrahidrurobato(III) de sodio. Se efectuaron tres determinaciones consecutivas de cada cantidad de analito en cada sesión, calculando su valor medio para área y altura de pico. Los resultados obtenidos para As(V) se observan en la Tabla VI.

Tabla VI. Resultados estadísticos de reproducibilidad para As(V)

|              | 10 $\mu\text{g}$ |         | 50 $\mu\text{g}$ |         |
|--------------|------------------|---------|------------------|---------|
|              | Altura           | Área, s | Altura           | Área, s |
| Valor máximo | 0,0092           | 0,0126  | 0,034            | 0,044   |
| Valor mínimo | 0,0077           | 0,0102  | 0,031            | 0,039   |
| Valor medio  | 0,0085           | 0,0115  | 0,032            | 0,041   |
| D.E.R., %    | 5,5              | 6,0     | 3,5              | 3,9     |

Ambos estudios estadísticos ofrecen unos resultados de desviación estándar relativa (DER), que están dentro de los parámetros normales obtenidos mediante otros métodos analíticos, para valores comparativos de señal, si bien es cierto que las concentraciones manejadas con este método de determinación son superiores a las de otros métodos instrumentales.

### 3.6. Rectas de calibrado

Este estudio se realizó preparando diversas concentraciones de cada analito a partir de las disoluciones patrón concentradas.

Con el fin de llevar a cabo un estudio estadístico, se prepararon varias rectas de calibrado para cada analito, abarcando distintos rangos de concentración. Realizando el ajuste matemático por el método de mínimos cuadrados, a los distintos grupos de parejas de valores: concentración de analito-área de pico y concentración-altura máxima de pico, se obtuvieron diversas expresiones matemáticas para dichas rectas de calibrado.

Para Sb(III) se obtuvieron los valores mostrados en la Tabla VII: n es el número de rectas a las que se aplica el tratamiento estadístico, m es la pendiente de la recta, i la ordenada en el origen y r el coeficiente de regresión lineal.

Tabla VII. Resultados estadísticos de las rectas de calibrado para Sb(III)

|           | Altura (n=5) |         |        | Área, s (n=5) |         |        |
|-----------|--------------|---------|--------|---------------|---------|--------|
|           | m            | i       | r      | m             | i       | r      |
| V. máximo | 0,00212      | +0,0046 | 0,9998 | 0,00275       | +0,0045 | 0,9998 |
| V. mínimo | 0,00180      | -0,0012 | 0,9992 | 0,00242       | -0,0018 | 0,9991 |
| V. medio  | 0,00193      | +0,0015 | 0,9994 | 0,00257       | +0,0026 | 0,9994 |
| D.E.R., % | 6,4          | 150     | 0,02   | 4,2           | 93      | 0,03   |

A partir de las representaciones de las rectas de calibrado se puede obtener el rango de linealidad para cada especie: As(III): 1 - 400 µg/mL; As(V): 5 - 500 µg/mL; Sb(III): 3 - 450 µg/mL; Sb(V): 5 - 500 µg/mL y Se(IV): 5 - 80 µg/mL. Estos intervalos de linealidad presentan unos límites más altos que la mayor parte de los métodos de determinación instrumentales. La pérdida de linealidad puede deberse, entre otros motivos, al límite que, por las causas ya explicadas, se impone a la cantidad de agente reductor añadido, y que se muestra insuficiente para convertir en hidruro la totalidad de analito.

A partir de las pendientes de las rectas de calibrado, se puede calcular el límite de detección (LD), que es la concentración mínima que produce una señal estadísticamente diferente de la señal del blanco. La IUPAC aconseja la siguiente fórmula para su cálculo:

$$LD = \frac{k \times s}{m}$$

donde K es el nivel de confianza (k = 3 implica un nivel de confianza del 99,8 %), s es la desviación estándar de los valores del blanco y m es la pendiente de la recta de calibrado. Los límites de detección calculados en µg/mL fueron: As(III): 0,61; As(V): 2,0; Sb(III): 0,54; Sb(V): 2,6 y Se(IV): 2,3.

### 3.7. Estudio de interferencias

Es de sobra conocida la importancia que tiene realizar un estudio de interferencias sobre cualquier método de determinación puesto a punto. Se consideró únicamente el valor de altura máxima del pico, pues la variación del área fue muy similar a la de altura, en casi todos los casos.

Según el efecto que producen, las especies estudiadas se pueden incluir en uno de los siguientes grupos:

1. No interfieren.
2. Interfieren antes de la generación.
3. Interfieren durante la generación.
4. Interfieren después de la generación.

Hay que indicar que algunas especies se pueden encuadrar, sin lugar a dudas, en un grupo determinado, pero otras pueden ejercer su efecto de más de una forma, por lo que se pueden encuadrar en más de un grupo.

### 3.7.1. Especies que no alteran la señal

Dentro de este grupo se incluyen las especies que, para concentraciones iguales o inferiores a 20,000  $\mu\text{g/mL}$ , no modificaron la señal analítica de los hidruros. Para los cinco analitos estudiados, en concordancia con los resultados obtenidos por otros autores, no interfirieron las siguientes especies:

Cationes:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$

Aniones:  $\text{SO}_4^{=}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ .

Además, se pueden indicar otras especies que, para algunos analitos, no produjeron interferencia:  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Te(VI)}$ ,  $\text{F}^-$  y  $\text{I}^-$ .

### 3.7.2. Especies que actúan antes de la generación

Estas especies actúan de las siguientes maneras:

- \* reacciones de acomplejamiento: es el caso de fluoruro con  $\text{As(V)}$ ,  $\text{Sb(V)}$  y  $\text{Se(IV)}$ ,
- \* reacciones de oxidación: permanganato y dicromato con  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Sb(III)}$  y  $\text{Se(IV)}$ ,
- \* reacciones de reducción: como ocurre con yoduro para  $\text{Sb(V)}$ .

### 3.7.3. Especies que actúan durante la generación

Son aquéllas que manifiestan su mecanismo de interferencia durante el proceso de generación. En todos los casos estudiados apareció un precipitado que se consideró responsable de la interferencia; ésta fue negativa en todos los casos, excepto para molibdato. De todas estas especies, las únicas que interfirieron sobre todos los analitos estudiados fueron:  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  y  $\text{Cd(II)}$ . Estos cuatro últimos cationes anularon la señal para concentraciones bajas de los mismos.

Se han dividido en varios grupos, según el supuesto mecanismo por el que actúa la interferencia:

\* Especies que forman hidróxidos: cromo, manganeso, zinc y aluminio, que adsorben el hidruro.

\* Especies reducibles a estado elemental: hierro, cobalto, níquel, cobre, cadmio y mercurio, que provocan adsorción y descomposición del hidruro. Bismuto y telurio actúan en algunos casos de forma similar.

\* Especies que interfieren sobre  $\text{Se(IV)}$ , por formación de seleniuros muy insolubles: hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio y mercurio.

\* Un caso especial es Molibdeno(VI). Sobre  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Sb(III)}$  y  $\text{Se(IV)}$ , dio lugar a una disminución de la señal, por formación de molibdeno elemental que adsorbe

y descompone el hidruro. Sin embargo, para As(V) y Sb(V), concentraciones bajas de molibdeno, hasta 500  $\mu\text{g/mL}$ , aumentan progresivamente la señal, para posteriormente disminuir, como se observa en la Fig. 8. Para explicar este hecho, se suponen dos efectos opuestos: que molibdeno(VI) cataliza la reducción de As(V) y Sb(V) a sus correspondientes hidruros, lo que mejora la señal y la aparición de molibdeno elemental que retiene y descompone el hidruro, con lo que disminuye la señal.

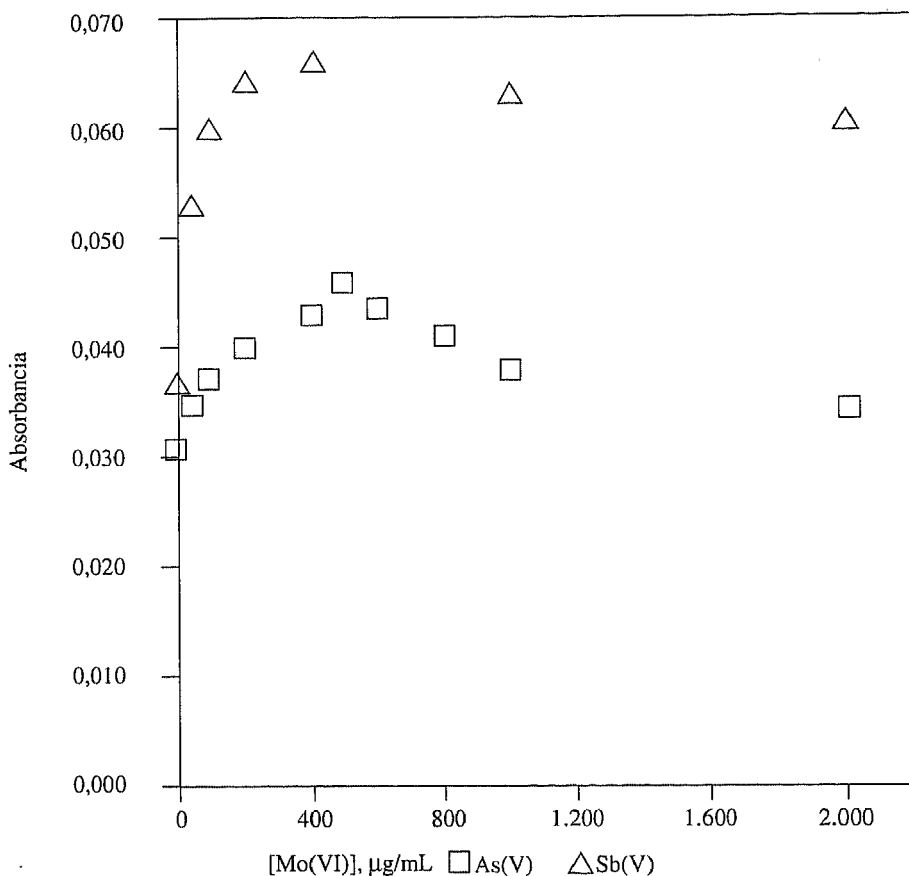


Fig. 8: Interferencia de molibdato sobre As(V) y Sb(V).

### 3.7.4. Especies que actúan después de la generación

Este tipo de interferencia se produce por la generación simultánea de otros volátiles junto con el hidruro del analito, y cuyos espectros de absorción se solapan, provocando un aumento de señal. Pueden diferenciarse dos tipos de especies:

\* Las que generan hidruros: As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Se(IV), Sn(II) y Sn(IV), provocan un aumento de señal que es, en muchos casos, lineal con la concentración.

\* Especies que generan otros volátiles: el único caso observado fue nitrato. Esta especie no afectó a la señal de los hidruros cuando se halla sola, pero en presencia de cationes de elementos de transición fácilmente reducibles, hierro(III) por ejemplo, se observó un ligero incremento de señal, debido a la formación de un volátil, cuyo espectro se observa en la Fig. 9. Este efecto se puede explicar si se considera que el hierro elemental formado, cataliza la transformación de nitrato en óxidos de nitrógeno volátiles.

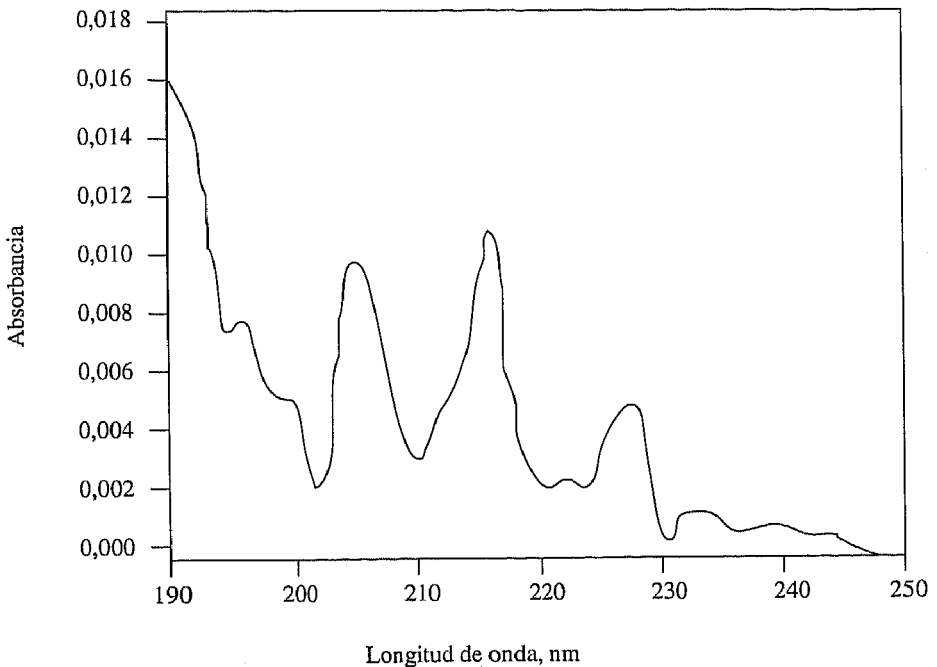


Fig. 9: Espectro de absorción molecular de óxidos de nitrógeno volátiles.

### 3.8. Aplicaciones

Como comprobación de los nuevos métodos de determinación puestos a punto, se han analizado individual o simultáneamente las especies estudiadas, en muestras reales o en disoluciones sintéticas preparadas en el laboratorio.

3.8.1. *Análisis simples*

Se analizó el contenido de antimonio en PVC y de selenio en un producto farmacéutico. El tratamiento de las muestras para llevarlas a disolución se realizó mediante una disgregación con ácido sulfúrico concentrado y posterior tratamiento con peróxido de hidrógeno. La generación a partir de alícuotas de las disoluciones resultantes proporcionó unas bandas de absorción molecular similares a la de la estibina y a la del seleniuro de hidrógeno respectivamente, lo que indica la ausencia de interferencias espectrales en ambas muestras.

La Tabla VIII muestra los resultados obtenidos por recta de calibrado y adiciones estándar, que concuerdan bien con la concentración dada por los fabricantes.

Tabla VIII. Resultados de las determinaciones simples

| Antimonio en PVC, % de Sb (m/m) |                |              |
|---------------------------------|----------------|--------------|
| Modo de medida                  | Altura de pico | Área de pico |
| Recta de calibrado              | 2,16 ± 0,03    | 2,26 ± 0,05  |
| Adiciones estándar              | 2,44 ± 0,04    | 2,50 ± 0,09  |

(Fabricante: 2,5 %)

| Selenio en producto farmacéutico, g de SeS <sub>2</sub> por L |                        |
|---|------------------------|
| Altura de Pico  | SeS <sub>2</sub> , g/L |
| Recta de calibrado  | 26 ± 1                 |
| Adiciones estándar  | 24 ± 1                 |

(Fabricante: 25 g/L)

3.8.2. *Determinación simultánea de As(III) y As(V)*

Aunque no existen diferencias espectrales entre la arsina generada a partir de As(III) o As(V), sí las hay entre los registros A-t, tal como se aprecia en la Fig. 10. Tras efectuar una serie de ensayos previos, las condiciones experimentales óptimas en las que se llevó a cabo este estudio de especiación fueron las correspondientes a As(III).

La ley de aditividad de la absorbancia aplicada a una disolución mezcla de As(III) y As(V), indica que la absorbancia obtenida a partir de la mezcla debe ser igual a la suma de las absorbancias de ambas especies por separado. Los datos experimentales confirmaron dicha ley para el área (A) y la altura máxima (H) del registro A-t. En base a esto, el cálculo de las concentraciones de As(III) y As(V) presentes en una disolución mezcla, requiere plantear un sistema de dos ecuaciones linealmente independientes con ambas magnitudes de medida, obtenidas mediante las ecuaciones de las rectas de calibrado:

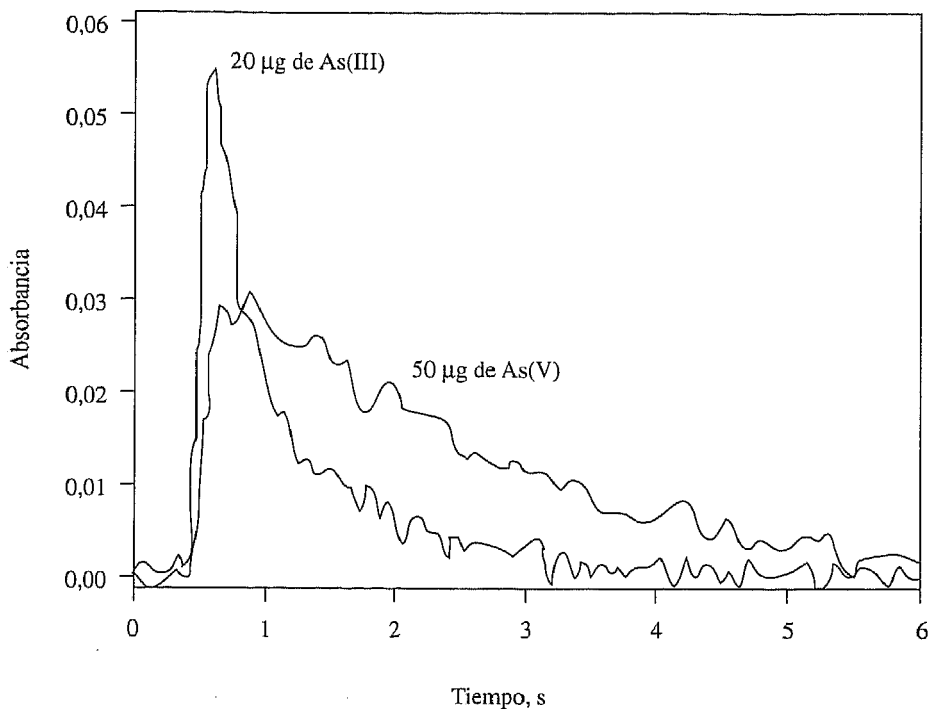


Fig. 10: Registros A-t de la arsina generada a partir de As(III) o de As(V).

$$A_s = (m_A)_{III} * [As(III)] + (i_A)_{III} + (m_A)_V * [As(V)] + (i_A)_V$$

$$H_s = (m_H)_{III} * [As(III)] + (i_H)_{III} + (m_H)_V * [As(V)] + (i_H)_V$$

Los valores de ordenada en el origen,  $i$ , deben multiplicarse por el tanto por uno respectivo de cada especie en la mezcla, para que dichos valores tengan el peso relativo que les corresponde realmente. La introducción de estos factores de corrección complica la resolución manual del sistema, por lo que se precisa la ayuda de un programa de ordenador. En la Tabla IX se muestran los resultados obtenidos con mezclas de As(III) y As(V).

Este método de especiación se aplicó al análisis de As(III) y As(V) en una muestra de vidrio certificada. El vidrio pulverizado se mezcló con NaOH, se fundió y se trató con HCl 10 M hasta su disolución. La generación a partir de una alícuota de la disolución resultante proporcionó una banda de absorción molecular similar a la de la arsina, lo que indica la ausencia de interferencias espectrales en la muestra. Los resultados obtenidos fueron similares a los certificados, como se indica en la Tabla X.



Tabla IX. Resultados de especiación con mezclas sintéticas

| [As] Real, µg/mL |       | [As] Obtenida, µg/mL |       |
|------------------|-------|----------------------|-------|
| As(III)          | As(V) | As(III)              | As(V) |
| 8,0              | 200   | 5,9                  | 190   |
| 20               | 20    | 20                   | 18    |
| 70               | 70    | 73                   | 65    |
| 80               | 20    | 82                   | 21    |
| 20               | 100   | 21                   | 98    |
| 50               | 10    | 47                   | 13    |
| 50               | 50    | 45                   | 56    |
| 50               | 100   | 48                   | 104   |
| 20               | 40    | 22                   | 36    |
| 20               | 80    | 17                   | 92    |
| 80               | 40    | 83                   | 32    |
| 80               | 80    | 78                   | 86    |
| 8,0              | 10    | 8,3                  | 9,8   |
| 8,0              | 40    | 7,4                  | 44    |
| 40               | 10    | 39                   | 13    |
| 40               | 100   | 37                   | 105   |
| 10               | 200   | 11                   | 194   |
| 100              | 40    | 104                  | 37    |
| 100              | 100   | 98                   | 96    |
| 100              | 200   | 99                   | 193   |

Tabla X. Contenido de óxidos de arsénico en el vidrio

|             | Concentración, % (m/m)         |                                |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|
|             | As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| Obtenido    | 0,10 ± 0,003                   | 0,12 ± 0,004                   |
| Certificado | 0,09 ± 0,01                    | 0,10 ± 0,01                    |

### 3.8.3. Determinación simultánea de dos elementos

Una de las posibilidades más interesantes que presenta la GH-EAM frente a otras técnicas, es la posibilidad de realizar determinaciones simultáneas. Estos estudios de aplicación se han realizado únicamente con mezclas patrón de As(III), Sb(III) y Se(IV).

Antes de comentar estos métodos de determinación hay que realizar dos observaciones:

1. Los resultados mostrados son valores medios de 4 determinaciones realizadas en una misma sesión.
2. Si uno de los elementos de la mezcla es selenio, se utilizaron sus condiciones óptimas. En el caso de la mezcla As(III) + Sb(III), las condiciones de trabajo fueron las óptimas de Sb(III).

El estudio de cuantificación de mezclas binarias se realizó utilizando cuatro métodos diferentes. Los métodos 1 y 2 se basan en la aditividad de la absorbancia y emplean un sistema de dos ecuaciones. Los métodos 3 y 4 emplean valores de absorbancia en un rango de longitudes de onda.

*Método 1:* Es el método clásico de resolución de mezclas binarias en EAM, y se basa en la aditividad de las absorbancias a dos longitudes de onda:

$$\text{Abs}(A+B)_{l_1} = \text{Abs}(A)_{l_1} + \text{Abs}(B)_{l_1} = a(A)_{l_1} * [A] + a(B)_{l_1} * [B]$$

$$\text{Abs}(A+B)_{l_2} = \text{Abs}(A)_{l_2} + \text{Abs}(B)_{l_2} = a(A)_{l_2} * [A] + a(B)_{l_2} * [B]$$

donde  $a(l)$ , es la absorptividad específica de una determinada especie a la longitud de onda  $l$ . Las longitudes de onda son las correspondientes a los máximos de absorbancia de los HCV. En la Tabla XI se muestran las concentraciones de las diversas especies en mezclas binarias obtenidas por este método.

Tabla XI. Resultados del estudio de mezclas binarias por el método 1

| [As(III)] |      | [Sb(III)] |      | [Se(IV)] |      |
|-----------|------|-----------|------|----------|------|
| Real      | Exp. | Real      | Exp. | Real     | Exp. |
| 15        | 17   | 20        | 17   |          |      |
| 20        | 13   | 5,0       | 8,4  |          |      |
| 20        | 18   |           |      | 70       | 76   |
| 20        | 22   |           |      | 70       | 77   |
|           |      | 30        | 21   | 40       | 30   |
|           |      | 25        | 20   | 40       | 49   |

*Método 2:* La diferencia con el método anterior estriba en que en éste, la absorbancia se relaciona con su concentración a través de su recta de calibrado, de este modo se corrige la variación de la absorptividad con la concentración:

$$\text{Abs}(A+B)_{l_1} = m(A)_{l_1} * [A] + i(A)_{l_1} + m(B)_{l_1} * [B] + i(B)_{l_1}$$

$$\text{Abs}(A+B)_{l_2} = m(A)_{l_2} * [A] + i(A)_{l_2} + m(B)_{l_2} * [B] + i(B)_{l_2}$$

En la Tabla XII se muestran los resultados obtenidos por aplicación de este método para la resolución de mezclas binarias.

Tabla XII. Resultados del estudio de mezclas binarias por el método 2

| [As(III)] |      | [Sb(III)] |      | [Se(IV)] |      |
|-----------|------|-----------|------|----------|------|
| Real      | Exp. | Real      | Exp. | Real     | Exp. |
| 15        | 19   | 20        | 26   |          |      |
| 20        | 19   | 5,0       | 8,6  |          |      |
| 20        | 22   |           |      | 70       | 74   |
| 20        | 22   |           |      | 70       | 66   |
|           |      | 30        | 26   | 40       | 41   |
|           |      | 25        | 22   | 40       | 33   |

*Método 3:* Este método utiliza un sistema algebraico constituido por tantas ecuaciones como longitudes de onda de medida. Teniendo en cuenta que el rango de longitudes de onda fue desde 190 hasta 230 nm y que la resolución es de 2 nm, se tienen 21 longitudes de onda y por tanto 21 ecuaciones similares a las indicadas para el *Método 1*. La resolución de este sistema de ecuaciones se llevó a cabo con un programa de ordenador. En la Tabla XIII se muestran los resultados de concentración para la resolución de mezclas binarias por el método 3.

Tabla XIII. Resultados del estudio de mezclas binarias por el método 3

| [As(III)] |      | [Sb(III)] |      | [Se(IV)] |      |
|-----------|------|-----------|------|----------|------|
| Real      | Exp. | Real      | Exp. | Real     | Exp. |
| 15        | 16   | 20        | 18   |          |      |
| 20        | 19   | 5,0       | 4,8  |          |      |
| 20        | 16   |           |      | 70       | 98   |
| 20        | 22   |           |      | 70       | 99   |
|           |      | 30        | 27   | 40       | 35   |
|           |      | 25        | 22   | 40       | 48   |

*Método 4:* Este procedimiento utiliza los valores de absorbancia obtenidos en un rango de longitudes de onda, y se conoce como Análisis por Regresión Lineal Multi-Longitud de Onda. La absorbancia de una mezcla a una determinada longitud de onda es:

$$\text{Abs}(A+B) = a(A) * [A]_m + a(B) * [B]_m.$$

Las absorbancias obtenidas a partir de dos disoluciones patrón de A y B son:

$$\text{Abs}(A) = a(A) * [A]_p \qquad \text{Abs}(B) = a(B) * [B]_p,$$

combinando estas tres ecuaciones se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{Abs}(A+B)}{\text{Abs}(A)} = \frac{\text{Abs}(B)}{\text{Abs}(A)} * \frac{[B]_m}{[B]_p} + \frac{[A]_m}{[A]_p}$$

Si se obtienen valores de absorbancia de la mezcla y de los patrones a diferentes longitudes de onda, y se representa gráficamente  $\text{Abs}(A+B)/\text{Abs}(A)$  vs  $\text{Abs}(B)/\text{Abs}(A)$  se obtiene una recta, de cuya pendiente y ordenada en el origen se pueden calcular las concentraciones de A y B en la mezcla.

Experimentalmente se observó que el valor de concentración obtenido a partir de la ordenada en el origen está expuesto a un mayor error que el obtenido a partir de la pendiente, por lo que planteando adecuadamente las rectas, se calculan las concentraciones de los dos componentes a partir de los valores de la pendiente. En la Tabla XIV se observan los resultados obtenidos por la aplicación de este método.

Tabla XIV. Resultados del estudio de mezclas binarias por el método 4

| [As(III)] |      | [Sb(III)] |      | [Se(IV)] |      |
|-----------|------|-----------|------|----------|------|
| Real      | Exp. | Real      | Exp. | Real     | Exp. |
| 15        | 15   | 20        | 19   |          |      |
| 20        | 18   | 5,0       | 6,0  |          |      |
| 20        | 16   |           |      | 70       | 94   |
| 20        | 24   |           |      | 70       | 92   |
|           |      | 30        | 23   | 40       | 38   |
|           |      | 25        | 21   | 40       | 45   |

Si se comparan los resultados obtenidos con el grado de solapamiento espectral de los HCV se pueden obtener algunas conclusiones:

1. Para las mezclas de As y Sb, cuyos hidruros presentan un gran solapamiento espectral, los mejores resultados se obtuvieron aplicando los métodos multi-longitud de onda.
2. Para mezclas de As y Se, en las que el solapamiento de sus hidruros es pequeño, se obtuvieron los mejores resultados con los métodos de dos longitudes de onda, principalmente con el método 2.
3. Las mezclas de Sb y Se son un caso intermedio de las anteriores y todos los métodos conducen a resultados regulares.

### 3.8.4. Determinación simultánea de tres elementos

De los cuatro métodos comentados para mezclas binarias, sólo se pudieron aplicar los tres primeros. La forma de aplicar los tres métodos fue similar al caso de mezclas binarias. Igualmente, sólo se han realizado pruebas sobre mezclas ternarias sintéticas de As(III) + Sb(III) + Se(IV). Las condiciones experimentales de generación y determinación fueron las óptimas de Se(IV).

Los resultados obtenidos en la resolución de mezclas ternarias por los tres métodos mencionados se exponen en las tablas XV, XVI y XVII respectivamente.

Tabla XV. Resultados del estudio de mezclas ternarias por el método 1

| [As(III)] |      | [Sb(III)] |      | [Se(IV)] |      |
|-----------|------|-----------|------|----------|------|
| Real      | Exp. | Real      | Exp. | Real     | Exp. |
| 5,0       | 2,8  | 5,0       | 7,6  | 50       | 30   |
| 5,0       | 3,2  | 5,0       | 6,4  | 100      | 108  |
| 5,0       | 3,5  | 5,0       | 6,8  | 150      | 184  |
| 10        | 7,9  | 10        | 9,8  | 50       | 55   |
| 10        | 8,1  | 10        | 12   | 100      | 124  |
| 100       | 104  | 50        | 54   | 10       | 3,0  |
| 50        | 43   | 10        | 11   | 100      | 70   |
| 10        | 7,6  | 100       | 80   | 50       | 43   |
| 100       | 89   | 10        | 12   | 50       | 20   |

Tabla XVI. Resultados del estudio de mezclas ternarias por el método 2

| [As(III)] |      | [Sb(III)] |      | [Se(IV)] |      |
|-----------|------|-----------|------|----------|------|
| Real      | Exp. | Real      | Exp. | Real     | Exp. |
| 5,0       | 3,8  | 5,0       | 5,2  | 50       | 47   |
| 5,0       | 3,2  | 5,0       | 6,9  | 100      | 103  |
| 5,0       | 3,0  | 5,0       | 7,0  | 150      | 159  |
| 10        | 7,9  | 10        | 8,2  | 50       | 65   |
| 10        | 7,5  | 10        | 8,7  | 100      | 124  |
| 100       | 103  | 50        | 54   | 10       | 4,9  |
| 50        | 39   | 10        | 8,5  | 100      | 81   |
| 10        | 9,6  | 100       | 83   | 50       | 39   |
| 100       | 88   | 10        | 9,3  | 50       | 40   |

Tabla XVII. Resultados del estudio de mezclas ternarias por el método 3

| [As(III)] |      | [Sb(III)] |      | [Se(IV)] |      |
|-----------|------|-----------|------|----------|------|
| Real      | Exp. | Real      | Exp. | Real     | Exp. |
| 5,0       | 4,8  | 5,0       | 6,0  | 50       | 42   |
| 5,0       | 5,1  | 5,0       | 6,2  | 100      | 121  |
| 5,0       | 3,9  | 5,0       | 6,5  | 150      | 170  |
| 10        | 8,4  | 10        | 8,9  | 50       | 56   |
| 10        | 8,8  | 10        | 8,6  | 100      | 117  |
| 100       | 113  | 50        | 50   | 10       | 5,0  |
| 50        | 42   | 10        | 8,8  | 100      | 90   |
| 10        | 9,2  | 100       | 88   | 50       | 47   |
| 100       | 94   | 10        | 9,0  | 50       | 42   |

Como conclusiones de los resultados obtenidos, se pueden indicar las siguientes:

1. El método 1 es el que conduce a peores resultados.
2. El método 2 resuelve algo el problema observado para bajas concentraciones en el método anterior.
3. Con el método 3 ya se consiguen resolver de mejor manera las diferentes mezclas ensayadas, debido probablemente a que en cualquiera de estas mezclas el grado de solapamiento espectral es lo suficientemente alto.

#### 4. CONCLUSIONES

1. Arsina, estibina y seleniuro de hidrógeno son gases a temperatura ambiente, que presentan espectros de absorción molecular por encima de 190 nm, en base a lo cual, se han desarrollado métodos analíticos de determinación de As(III), As(V), Sb(III), Sb(V) y Se(IV) por la técnica combinada de Generación de Hidruros-Espectrometría de Absorción Molecular en Fase Gas (GH-EAMFG).

2. La consecución de estos procedimientos se ha llevado a cabo mediante los siguientes pasos:
  - A. Puesta a punto de programas de medida.
  - B. Elección del reactivo, del sistema de generación y del modo de transporte y determinación de los hidruros: dispositivo discontinuo de generación mediante tetrahidruroborato(III) de sodio y medida de absorción molecular del hidruro en cubeta de flujo continuo.
  - C. Optimización de las diferentes variables que afectan a los procesos de generación, transporte y medida.
3. Comparando los métodos desarrollados con otros métodos espectroscópicos atómicos acoplados a la GH, aquéllos presentan sensibilidad menor, reproducibilidad similar y un rango de respuesta lineal mayor.
4. Del estudio de interferencias, se concluye que:
  - A. Las interferencias que aparecen en fase líquida, fundamentalmente los elementos de transición, son los que más interfieren, tal y como ocurre en otras técnicas analíticas acopladas a GH.
  - B. Destaca la interferencia anómala del Mo(VI) sobre el As(V) y el Sb(V). El mecanismo de esta interferencia es difícil de explicar en base a los resultados obtenidos.
  - C. Los elementos que forman hidruros interfieren, en la mayoría de los casos, de forma positiva y linealmente con la concentración.
  - D. Se ha encontrado una explicación satisfactoria de la interferencia conjunta de nitrato más un elemento de transición interna fácilmente reducible, considerando la generación de óxidos de nitrógeno.
5. La aplicación de la GH-EAMFG al análisis de As, Sb y Se dio resultados satisfactorios.
6. Se estudió la determinación simultánea de mezclas sintéticas binarias y ternarias de As(III), Sb(III) y Se(IV), mediante cuatro métodos quimiométricos diferentes, obteniéndose resultados satisfactorios con alguno de estos métodos.

## 5. AGRADECIMIENTOS

— Al Departamento de Química Analítica en el Colegio Universitario de La Rioja, por haber puesto los medios instrumentales y humanos necesarios para la realización de la Tesis Doctoral de Félix Gallarta González, que es la base de esta publicación.

— Al Instituto de Estudios Riojanos (IER) por la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador a Félix Gallarta González, para la realización de la Tesis Doctoral.

— A la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICYT), que a través del Proyecto 541A 783 concedido al Departamento de Química Analítica en el Colegio Universitario de La Rioja, fue posible adquirir la instrumentación más importante empleada para la realización de este trabajo.

**BIBLIOGRAFÍA**

- Agget, J., Aspell, A., 1976. Determination of arsenic(III) and total arsenic by atomic-absorption spectroscopy. *Analyst.* (101), 341-347.
- Anigbogu, V., Dietz, M., Syty, A., 1983. Determination of ammonium-, nitrate- and urea-nitrogen in fertiliser by gas-phase molecular absorption spectrometry. *Anal. Chem.* (55), 535-539.
- Anwar, J., Marr, I., 1986. Determination of sulphide in sediments by gas phase molecular absorption spectrometry. *J. Chem. Soc. Pak.* (8), 67-72.
- Boampong, C., Brindle, I., Le, X., Pidwerbesky, L., Ceccarelli, C., 1988. Interference reduction by L-cystine in the determination of arsenic by hydride generation. *Anal. Chem.* (60), 1.185-1.188.
- Castillo, J., Mir, J., Gómez, M., 1989. Comparative study by volatile covalent hydride atomic-absorption spectrophotometry of interferences for arsenic(III)/(V) and selenium(IV) with direct atomization in an air-acetylene flame and in a silica tube. *Microchem. J.* (39), 213-219.
- Cresser, M., Isaacson, P., 1976. Analytical potential of gas phase molecular absorption spectrometry for the determination of anions in solution. *Talanta.* (23), 885-888.
- Ebdon, L., Hill, S., Walton, A., Ward, R., 1988. Coupled chromatography - atomic spectrometry for arsenic speciation: a comparative study. *Analyst.* (113), 1.159-1.165.
- Fujita, K., Takada, T., 1986. Effect of temperature on generation and decomposition of the group Vb element (arsenic, antimony, bismuth) hydrides and estimation of the kinetic stability of gaseous bismutine, by atomic-absorption spectrometry. *Talanta.* (33), 203-207.
- Kirkbright, G., Taddia, M., 1978. Application of masking agents in minimising interferences from some metal ions in determination of arsenic by atomic-absorption spectrometry with the hydride generation technique. *Anal. Chim. Acta.* (100), 145-150.
- Knechtel, J., Fraser, J., 1978. Preparation of stable borohydride solution for use in atomic-absorption studies. *Analyst.* (103), 104-105.
- Koga, M., Hadeishi, T., McLaughlin, R., 1985. Atomic line molecular analysis for multicomponent determinations in the gas phase. *Anal. Chem.* (57), 1.265-1.268.
- Kupchella, L., Syty, A., 1984. Determination of cyanogenic glycoside in seeds by molecular absorption spectrometry in the gas phase. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* (67), 188-191.
- Matusiewicz, H., Sturgeon, R., Berman, S., 1990. In situ hydride generation preconcentration of arsenic in a graphite furnace with sample vaporization into a microwave induced plasma for emission spectrometry. *Spectrochim. Acta.* (45B), 209-214.

- Merry, R., Zarcinas, B., 1980. Spectrophotometric determination of arsenic and antimony by the silver diethyldithiocarbamate method. *Analyst.* (105), 558-563.
- Milner, B., Whiteside, P., Price, W., 1979. Determination of trace amounts of arsenic and antimony in zinc powder. *Analyst.* (104), 474-475.
- Narasaki, H., 1988. Semi-automated determination of arsenic and selenium in river water by hydride-generation atomic-absorption spectrometry using a gas collection device. *J. Anal. At. Spectrom.* (3), 517-521.
- Nicholson, G., Syty, A., 1976. Determination of iodide and bromide by molecular-absorption spectrophotometry following oxidation. *Anal. Chem.* (48), 1.481-1.484.
- Pyen, G., Browner, R., 1988. Comparison of flow-injection and continuous sample introduction for automatic simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium by hydride generation and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Appl. Spectrosc.* (42), 508-512.
- Raptis, S., Knapp, G., Meyer, A., Toelg, G., 1980. Systematic errors in determination of selenium in the p.p.b. range in biological matrices by atomic-absorption spectrophotometry of the hydride. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* (300), 18-21.
- Rezchikov, V., Skachkova, I., Kuznetsova, T., Khrushcheva, V., 1985. Spectrophotometric determination of volatile inorganic hydrides in binary gaseous mixtures. *J. Anal. Chem. USSR.* (40), 217-220.
- Ruschak, M., Syty, A., 1982. Determination of sulphur in kerosine by combustion and absorption spectrometry in the gas phase. *Anal. Chem.* (54), 1.637-1.639.
- Sinemus, H., Melcher, M., Welz, B., 1981. Influence of valence state on determination of antimony, arsenic, bismuth, selenium and tellurium in lake water using the hydride atomic-absorption technique. *At. Spectrosc.* (2), 81-86.
- Smith, A., 1975. Interferences in the determination of elements that form volatile hydrides with sodium tetrahydroborate using atomic-absorption spectrophotometry and the argon-hydrogen flame. *Analyst.* (100), 300-306.
- Syty, A., 1973. Determination of sulfur dioxide by ultraviolet absorption spectrometry. *Anal. Chem.* (45), 1.744-1.747.
- Syty, A., Simmons, R., 1980. Determination of nitrite by ultraviolet absorption spectrometry in the gas phase. *Anal. Chim. Acta.* (120), 163-170.
- Tsalev, D., Mandzhukov, P., 1987. Electrothermal atomic-absorption spectrophotometric determination of hydride-forming elements after simultaneous pre-concentration by hydride-generation and trapping hydrides in cerium(IV)-potassium iodide absorbing solution. *Microchem. J.* (35), 83-93.
- Van Cleuvenbergen, R., Van Mol. W., Adams, F., 1988. Arsenic speciation in water by hydride cold trapping-quartz-furnace atomic-absorption spectrometry: an evaluation. *J. Anal. At. Spectrom.* (3), 169-176.
- Welz, B., Melcher, M., 1980. Influence of valence state on the determination of antimony in steel using the hydride atomic-absorption technique. *At. Spectrosc.* (1), 145-147.



- Welz, B., Melcher, M., 1984. Mechanisms of transition-metal interferences in hydride generation atomic-absorption spectrometry. I. Influence of cobalt, copper, iron and nickel on selenium determination. *Analyst.* (109), 569-572.
- Winkler, H., Syty, A., 1976. Determination of sulphur dioxide in stack gases by ultra-violet absorption spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* (10), 913-916.