

ZUBÍA	13	113-117	Logroño	1995
-------	----	---------	---------	------

NUEVO MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFURO POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR EN FASE GAS*

S. Cabredo Pinillos**
 I. Sanz Vicente**
 J. Galbán Bernal***

RESUMEN

En este trabajo se realiza un estudio comparativo de la determinación de sulfuro por Espectrometría de Absorción Molecular en Fase Gas (EAMFG) utilizando dos procedimientos de análisis distintos, como son generación en discontinuo y generación en continuo del volátil que se desea estudiar, en este caso concreto sulfuro de hidrógeno. En el primer caso, la medida del volátil se realiza de forma simultánea a su generación, mientras que en el segundo el volátil generado es almacenado durante un determinado tiempo realizándose posteriormente la medida.

Palabras clave: espectrometría de absorción molecular, sulfuro de hidrógeno, preconcentración criogénica.

In this paper, a comparative study between two methods of H₂S determination by Gas Phase Molecular Absorption Spectrometry is presented. In the first, H₂S is generated in a batch method. In the other, the volatile is generated and preconcentrated in a cryogenic trap.

Key words: molecular absorption spectrometry, hydrogen sulphide, cryogenic preconcentration.

0. INTRODUCCIÓN

Uno de los últimos métodos presentados para la determinación de sulfuro consiste en la generación de un volátil (H₂S) a partir de sulfuro en medio ácido y adicionando un

* Recibido el 16 de noviembre de 1994. Aprobado el 3 de febrero de 1995.

Expresamos nuestro agradecimiento al Instituto de Estudios Riojanos, por la concesión de una Beca a Susana Cabredo Pinillos para la realización de su Tesis Doctoral, de la que forma parte este trabajo, y a la DGICYT por la financiación del proyecto 541A/783.

** Departamento de Química (Química Analítica), Universidad de La Rioja. Obispo Bustamante, 3. 26001 Logroño (La Rioja).

*** Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.

agente reductor, como es el tetrahidruroborato sódico, cuyo objeto es el de producir un gas interno de transporte que favorezca la cinética de la reacción de formación de H_2S . El método citado anteriormente fue optimizado por Sanz y col. (1992) y posteriormente aplicado a muestras de agua mineromedicinales ("aguas sulfurosas") de diversas fuentes riojanas para determinar su contenido en sulfuro (Sanz y col. 1992). Uno de los inconvenientes de esta técnica es la sensibilidad que presenta (límite de detección = $1 \mu g/mL$), suficiente para abordar la determinación en aguas con alto contenido de sulfuro, pero no, si se quieren analizar muestras con pequeñas cantidades o incluso trazas.

Una de las formas de aumentar la sensibilidad es almacenar el volátil, aunque en la práctica sólo se utiliza para los volátiles más estables (Fujita et al., 1986). Dentro de las posibilidades que existen de almacenar el volátil como tal especie gaseosa, se pueden citar los sistemas basados en la utilización de recipientes a presión (Everson, 1981; Nárasaki, 1988; Nárasaki et al., 1986) y los sistemas de baja temperatura. Dadas las ventajas que éstos últimos presentan sobre los primeros, una de las alternativas a considerar para mejorar la sensibilidad de la EAMFG será la de someter a los volátiles generados a un sistema de preconcentración en una trampa fría. El aumento de sensibilidad esperado se conseguirá realizando la generación de los volátiles en un sistema continuo y su retención en una trampa fría, generalmente nitrógeno líquido. El procedimiento supone una revolatilización posterior de los volátiles y su transporte hacia el sistema de detección.

En nuestro grupo de investigación (Cabredo et. al, 1995) se ha llevado a cabo la determinación de elementos formadores de hidruros con esta metodología de generación en continuo obteniéndose excelentes resultados, por lo que en el presente trabajo se optimiza un nuevo método de generación en continuo de sulfuro de hidrógeno y se compara con el procedimiento de generación en discontinuo citado anteriormente. Para la generación en continuo no es necesario adicionar tetrahidruroborato sódico para favorecer la cinética puesto que las disoluciones de analito y ácido están en contacto el tiempo suficiente como para que la reacción se lleve a cabo en su totalidad.

1. EXPERIMENTAL

1.1. Aparatos

Todas las medidas se realizaron con un espectrofotómetro diode-array Hewlett Packard modelo HP8451A con una cubeta de flujo continuo de 1 cm de paso óptico (Hellma 174 QS) y equipado con un teclado HP98155A (Hewlett-Packard), una unidad de disco flexible para almacenamiento de datos (Hewlett-Packard HP9121) y un plotter HP7475A.

Se emplearon bombas peristálticas modelo Masterflex 7518-10 y 7016-20, Cole Parmer Instrument Co, Chicago, Illinois 60648.

1.2. Reactivos

Todos los reactivos usados son de calidad analítica y se utilizó agua bidestilada.

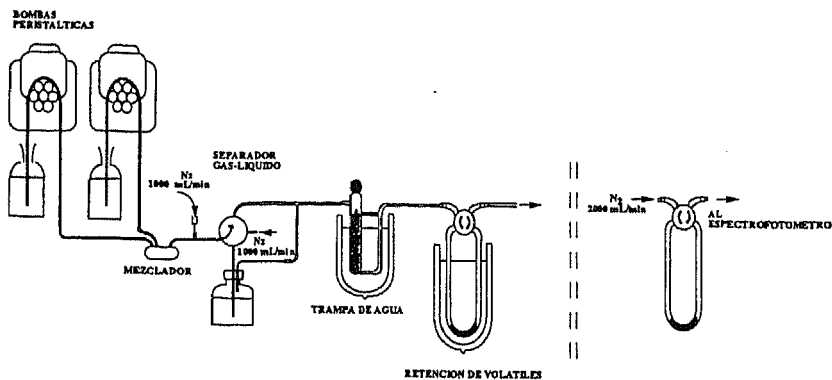
* La disolución estándar de sulfuro se preparó disolviendo Na_2S (0.85 g) en 100 mL de agua bidestilada. Los patrones con los que se trabajó se prepararon por sucesivas diluciones de ésta con agua bidestilada.

* Acido sulfúrico concentrado (96%, 1.84 gr/mL)

1.3. Descripción del sistema. Optimización. Características analíticas

En la figura 1 se muestra el sistema de generación del volátil así como el de su retención posterior en nitrógeno líquido. Las disoluciones de analito y ácido sulfúrico concentrado son impulsadas al mezclador por dos bombas peristálticas cuyos caudales son 12 mL/min para el ácido y 48 mL/min para el analito. El proceso de generación y retención dura 4 minutos.

Figura 1



El volátil generado (H_2S) es separado de la disolución sobrante en el primer separador gas-líquido en el que hay un flujo de nitrógeno (flujo de transporte) de 1000 mL/min. La disolución sobrante pasa a un segundo separador gas-líquido. Existe un flujo auxiliar de 1000 mL/min conectado entre el mezclador y el primer separador, para aumentar la velocidad de circulación de los gases por el sistema y evitar la retención del propio nitrógeno gas en la trampa de nitrógeno líquido.

Seguidamente los volátiles llegan a la trampa de agua, consistente en un tubo en U relleno de anillos Rasching (tal como muestra la figura) e inmerso en un baño de hielo picado y sal (aproximadamente $-10^{\circ}C$). El sulfuro de hidrógeno pasa finalmente a un tubo en U relleno con una pequeña cantidad de esferas de vidrio (2 mm de diámetro) que se encuentra inmerso en nitrógeno líquido. De esta forma todo el volátil generado queda retenido. El tubo en U donde se retiene el H_2S está provisto de una llave de cuatro vías, de forma que se puede cerrar y sacar al exterior sin pérdidas del volátil retenido. Tanto los anillos Rasching como las esferas de vidrio están silanizadas para hacerlas inertes.

Después de 4 minutos se cierra el tubo en U, se saca del nitrógeno líquido y se deja a temperatura ambiente 10 minutos, después de los cuales el volátil se transporta a la cubeta de flujo continuo del espectrofotómetro mediante un flujo de nitrógeno de 2000 mL/min (flujo de medida). El espectrofotómetro se programa en Basic de forma que permite obtener el espectro de absorción molecular en un rango de 190 a 250 nm con un intervalo de 0.2 segundos.

Una vez optimizado el método se encontró que sus mejores condiciones son:

Longitud de onda	196 nm
Caudal de analito	48 mL/min
Caudal de ácido	12 mL/min
Flujo de nitrógeno auxiliar	1000 mL/min
Flujo de nitrógeno transporte	1000 mL/min
Flujo de nitrógeno medida	2000 mL/min
Tiempo de generación	4 minutos
Tiempo de revolatilización	10 minutos

En las condiciones óptimas encontradas se hizo un estudio de calibración a 196 nm (longitud de onda de máxima absorción). La ecuación de la recta de calibrado obtenida por el método de mínimos cuadrados fue:

$$Y = 1.46 \cdot 10^{-3} + 5.03 \cdot 10^{-2} X \quad r = 0.998$$

donde Y es la altura de pico a 196 nm y X la concentración de sulfuro en $\mu\text{g/mL}$. La reproducibilidad expresada como desviación estándar relativa (DER) fue de 2.9%, y el límite de detección calculado como la concentración que da una señal doble del blanco es de 0.05 $\mu\text{g/mL}$.

2. CONCLUSIONES

El nuevo método propuesto es, metodológica e instrumentalmente más complejo comparado con el procedimiento de generación en discontinuo. Sin embargo, posee algunas ventajas que lo hacen más adecuado a determinados tipos de análisis.

En primer lugar, en el procedimiento en continuo no es necesario el uso de tetrahidruroborato sódico para mejorar la generación, ya que los reaccionantes están mucho más tiempo en contacto por lo que la reacción se produce en su totalidad más fácilmente. Al no tener que utilizar otros agentes químicos se eliminan posibles interferencias que pudiesen llevar estos reactivos.

Además, la generación en continuo puede ser la base de un procedimiento automatizado para la determinación de sulfuro, con las ventajas que conlleva un sistema automático de análisis.

Pero, sin duda, la mayor ventaja de utilizar el método continuo para la determinación de sulfuro es la mejora en las características analíticas que se produce. El límite de detección que se obtiene es 0.05 $\mu\text{g/mL}$, 20 veces inferior al obtenido con el procedimiento discontinuo. Esto permite la determinación de sulfuro en muestras de bajas concentraciones, con lo que se amplía enormemente el campo de aplicación del método.

3. BIBLIOGRAFÍA

- Cabredo, S., Sanz, J., Galbán, J., 1995. Simultaneous determination of As, Sb and Se by gas phase molecular absorption spectrometry, after preconcentration in a cryogenic trap. *Anal. Chim. Acta.* (300), 321.
- Fujita, K., Takada, T., 1986. Effect of temperature on generation and decomposition of the group VB element (As, Sb, Bi), hydrides and estimation of the kinetic stability of gaseous BiH_3 by A.A.S. *Talanta.* (33), 203.

- Everson, R., 1981. One-piece arsine-collection apparatus. *Anal. Chem.* (53), 944
- 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.
- Narasaki, H., Ikeda, M., 1986. automated determination of arsenic and selenium by atomic absorption spectrometry with hydride generation. *Anal. Chem.* (56), 2059.
- Sanz, J., Cabredo, S., Galbán, J., 1992. Sulphide determination in water by Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry. *Analytical Letters* (11), 2095-2105.
- Sanz, J., Cabredo, S., de Marcos, S., Galbán, J., 1992. Determinación de sulfuros en aguas mineromedicinales de La Rioja. *Zubia* (11), 161- 168.

