

TESIS DOCTORAL

Nuevas aportaciones analíticas a la
espectrometría de absorción
molecular en fase gas

Susana Cabredo Pinillos



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Nuevas aportaciones analíticas a la
espectrometría de absorción
molecular en fase gas

Susana Cabredo Pinillos

Universidad de La Rioja
Servicio de Publicaciones
2010

Esta tesis doctoral, dirigida por los doctores D. Javier Galbán Bernal y D. Jesús Sáenz Asensio, fue leída el 4 de julio de 1994, y obtuvo la calificación de Apto Cum Laude Unanimidad.

© Susana Cabredo Pinillos

Edita: Universidad de La Rioja
Servicio de Publicaciones

ISBN 978-84-693-5341-7

**NUEVAS APORTACIONES ANALÍTICAS
DE LA ESPECTROMETRÍA DE
ABSORCIÓN MOLECULAR EN FASE GAS.**

TESIS DOCTORAL, 1994

Susana Cabredo Pinillos

**NUEVAS APORTACIONES ANALÍTICAS
DE LA ESPECTROMETRÍA DE
ABSORCIÓN MOLECULAR EN FASE GAS.**

MEMORIA presentada en el Departamento de Química de La Universidad de La Rioja por **Dña. SUSANA CABREDO PINILLOS**, para optar al **Grado de Doctor** en Ciencias Químicas.



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

D. JESÚS SANZ ASENSIO, Profesor Titular del Departamento de Química (Q. Analítica) de la Universidad de La Rioja, y D. JAVIER GALBÁN BERNAL, Profesor Titular del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICAN:

que la presente Memoria titulada: " NUEVAS APORTACIONES ANALÍTICAS DE LA ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN MOLECULAR EN FASE GAS", ha sido realizada por Dña. SUSANA CABREDO PINILLOS, en el Departamento de Química (Q. Analítica) de la Universidad de La Rioja, codirigida por el Dr. D. JESÚS SANZ ASENSIO y por el Dr. D. JAVIER GALBÁN BERNAL, para aspirar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y así mismo,

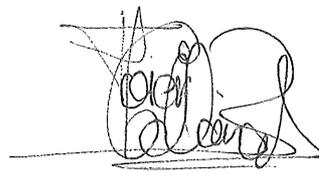
AUTORIZAN

la presentación de la citada Memoria de Tesis Doctoral, para su defensa y calificación.

Expediendo el presente certificado en Logroño a 4 de mayo de 1994.



Jesús Sanz Asensio



Javier Galbán Bernal

Este trabajo se ha llevado a cabo gracias a la ayuda económica concedida a su autora, mediante una Beca de Formación de Personal Investigador, por parte del INSTITUTO DE ESTUDIOS RIOJANOS DE LA CONSEJERÍA DE CULTURA, DEPORTES Y JUVENTUD DE LA COMUNIDAD AUTÓNOMA DE LA RIOJA.

La instrumentación más importante utilizada en este trabajo, se adquirió con cargo al Proyecto 541 A.783 de la COMISIÓN ASESORA DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TÉCNICA DEL MINISTERIO DE EDUCACIÓN Y CIENCIA.

A Pere

ÍNDICE

CAPITULO 1

EAMFG EN DISCONTINUO. ANTECEDENTES Y NUEVAS APORTACIONES 1

1.1.- INTRODUCCIÓN 3

1.2.- EAMFG 9

1.2.1.- EAMFG a temperatura alta..... 10

1.2.2.- EAMFV 21

A) Determinación de compuestos inorgánicos..... 21

B) Caracterización de muestras. 22

1.2.3.- EAMFG a temperatura ambiente 24

A) Muestra gaseosa 25

B) Volátil generado 26

1.3.- EAMFG CON DETECTOR DE FOTODIODOS 31

1.3.1.- Hidruros covalentes volátiles..... 31

A) Variables químicas..... 32

B) Variables instrumentales 36

1.3.2.- Amoniacó 43

1.4.- COMPUESTOS DE AZUFRE I. DETERMINACION DE SULFURO..... 47

1.4.1.- Introducción 48

1.4.2.- Aparatos y reactivos. Procedimiento 50

A) Aparatos..... 50

B) Reactivos..... 51

C) Procedimiento 52

1.4.3.- Ensayos previos.....	54
1.4.4.- Optimización de parámetros	56
A) Volumen y concentración de NaBH ₄	56
B) Volumen de muestra	57
C) Acidez.....	58
D) Caudal de gas portador	59
1.4.5.- Características analíticas.....	61
1.4.6.- Interferencias	62
1.4.7.- Aplicación.....	63
1.4.8.- Ensayos posteriores.....	65
A) Generación desde muestras sólidas	65
B) Estudios de mejora de sensibilidad	67

1.5.- COMPUESTOS DE AZUFRE II. DETERMINACION DE

SULFITO	73
1.5.1.- Introduccion	74
1.5.2.- Aparatos y reactivos. Procedimiento.....	76
A) Aparatos	76
B) Reactivos	76
C) Procedimiento	76
1.5.3.- Ensayos previos.....	77
1.5.4.- Optimización de parámetros.....	78
A) Tiempo de volatilización	79
B) Acidez	80
C) Volumen de muestra.....	81
D) Caudal de gas portador	81
1.5.5.- Características analíticas.....	83
1.5.6.- Interferencias	84
1.5.7.- Aplicación.....	84

BIBLIOGRAFIA 1.....	87
---------------------	----

CAPITULO 2

NUEVAS ORIENTACIONES	97
----------------------------	----

BIBLIOGRAFIA 2	107
----------------------	-----

CAPITULO 3

PRECONCENTRACION EN FASE LIQUIDA	108
--	-----

3.1.- REACCIÓN QUÍMICA CON Ag-DDTC. ESPECTROMETRÍA DE LENTE TÉRMICA	111
3.1.1.-Introducción	112
A) Efecto de lente térmica. Aplicaciones	112
B) Reacción cromogénica	115
3.1.2.- Aparatos y reactivos. Procedimiento	118
A) Aparatos	118
B) Reactivos.....	125
C) Procedimientos	126
3.1.3.- Optimización de parámetros	129
A) Selección del disolvente	129
B) Concentración de Ag-DDTC y elección de base.....	129
C) Tiempo de reacción	136
D) Reproducibilidad del método	138
E) Potencia de bombeo.....	143
3.1.4.- Características analíticas.....	146
3.1.5.- Otros estudios	148
A) determinación de antimonio	148

B) Determinación simultánea de As y Sb.....	150
3.1.6.- Conclusiones.....	153
3.2.- ALMACENAMIENTO EN ACETONITRILO	157
3.2.1.- Introducción	157
A) Determinación de hidruros por CG	157
B) Almacenamiento de hidruros en un disolvente	160
3.2.2.- Aparatos y reactivos. Procedimiento.....	162
A) Aparatos	162
B) Reactivos	163
C) Procedimiento	163
3.2.3.- Estudio de los diferentes parámetros.....	164
A) Parámetros de generación	165
B) Parámetros cromatográficos	168
3.2.4.- Características analíticas.....	173
3.2.5.- Separación de As(III) y Sb(III).....	174
 BIBLIOGRAFIA 3	 179

CAPITULO 4

PRECONCENTRACION EN NITRÓGENO LIQUIDO 183

4.1.- GENERACION DE HIDRUROS EN FLUJO CONTÍNUO .	185
4.1.1.- Diagrama de bloques	185
4.1.2.- Bombas peristálticas	186
4.1.3.- Mezclador	188
4.1.4.- Reactor	189
4.1.5.- Separador líquido-gas	192
A) Separadores por difusión	192

B) Separadores por expansión	197
4.1.6.- Trampa de agua	203
A) Sustancias captadoras de agua a temperatura ambiente ..	205
B) Baños fríos	207
4.1.7.- Trampas para otros volátiles	203
4.1.8.- Almacenamiento	210
A) Composición del baño	210
B) Forma del recipiente y relleno	210
C) Liberación posterior de los hidruros	212
4.2.- DETERMINACION SIMULTÁNEA DE As, Sb y Se	215
4.2.1.- Aparatos y reactivos	216
4.2.2.- Procedimiento. Descripción del sistema	217
4.2.3.- Optimización de parámetros instrumentales	220
A) Mezclador	221
B) Longitud del reactor	222
C) Separador líquido-gas	222
D) Trampa de agua	224
E) Caudal de N ₂	225
F) Almacenamiento	227
G) Programa de revolatilización	230
4.2.4.- Optimización de parámetros químicos	231
A) Concentración de borohidruro	232
B) Acidez	232
4.2.5.- Características analíticas.....	234
4.2.6.- Determinaciones simultáneas.....	235
A) Elección del método	235
B) Resultados	239
4.2.7.- Interferencias	246

4.3.- DETERMINACION SIMULTÁNEA DE As, Sb, Se y Sn.	251
4.3.1.- Aparatos y reactivos	252
4.3.2.- Ensayos previos.....	253
A) Concentración de NaBH ₄	253
B) Concentración de HCl	254
C) Configuración del sistema	256
4.3.3.- Procedimiento. Descripción del sistema	258
4.3.4.- Optimización de parámetros	259
4.3.5.- Características analíticas	261
4.3.6.- Determinaciones simultáneas	262
4.3.7.- Incorporación de otros elementos.....	264
A) Bi, Cd y Pd	265
B) Ge y Te	266
4.4.- DETERMINACION SIMULTÁNEA DE S ⁼ y SO ₃ ⁼	269
4.4.1.- Introducción	270
4.4.2.- Aparatos y reactivos. Procedimiento	272
4.4.3.- Optimización de parámetros instrumentales.....	275
A) Mezclador	276
B) Longitud del reactor	276
C) Caudal de N ₂	278
D) Programa de revolatilización	282
E) Número de separaciones L-G.....	284
4.4.4.- Optimización de parámetros químicos	285
A) Acidez	285
B) Caudal de ácido y de analito	287
4.4.5.- Características analíticas.....	289
4.4.6.- Determinaciones simultáneas	291
A) Método directo.....	291
B) Método multilongitud de onda de regresión lineal	297

C) Método multilongitud de onda completo	300
D) Conclusiones	303
4.5.- DETERMINACION SIMULTÁNEA DE S ⁼ , SO ₃ ⁼ y SCN ⁻ ...	305
4.5.1.- Aparatos y reactivos. Procedimiento	308
4.5.2.- Optimización de parámetros	309
A) Relación de caudal analito/ácido.....	310
B) Longitud del reactor	311
C) Señal de la disolución blanco	312
4.5.3.- Características analíticas.....	313
4.5.4.- Determinaciones simultáneas	314
BIBLIOGRAFIA 4	317
<u>CAPITULO 5</u>	
CONCLUSIONES	323

CAPÍTULO 1

EAMFG en discontinuo. Antecedentes y nuevas aportaciones

1.1 INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, la extracción L-L ha sido considerada la técnica más eficaz y la más utilizada para la separación, aislamiento y preconcentración de elementos y compuestos inorgánicos, por delante de otras como la cromatografía, la precipitación, la coprecipitación¹ y la generación de Fases Volátiles (FV). La razón principal que, a menudo, se utiliza para argumentar estas diferencias se basa en que la extracción L-L es un método relativamente sencillo, desde el punto de vista experimental, y que genera buenos rendimientos de preconcentración con una relativa selectividad. Estos argumentos pueden utilizarse cuando la técnica se compara, por ejemplo, con la precipitación, sin embargo conviene matizarlos cuando se contrasta con la formación de fases volátiles, ya que en realidad esta última técnica sólo presenta como desventaja la necesidad de utilizar, en muchos casos, un sistema térmico que permita la volatilización de los compuestos; de hecho cuando los volátiles se generan a temperatura ambiente (hidruros, por ejemplo) la formación de fases volátiles se prefiere a la extracción, puesto que el sistema es más sencillo, se requiere un menor número de reactivos, se consigue una preconcentración muy superior y, en general, se consigue una mayor selectividad en la separación. El principal problema es, lógicamente el poder disponer de fases volátiles que sean relativamente sencillas de formar y manipular.

Por todo lo indicado anteriormente, la generación de FV está teniendo un cierto resurgimiento y se están desarrollando más a fondo sus posibilidades analíticas. Son muchos los analitos que, de una u otra forma, pueden dar lugar a fases volátiles; desde la primera utilización de los halogenuros o de los óxidos inorgánicos, han ido incorporándose un mayor número de FV; en la figura 1.1 se resumen las FV utilizadas hasta la fecha, clasificadas en base al proceso por el cual se forman. Así se puede hablar de:

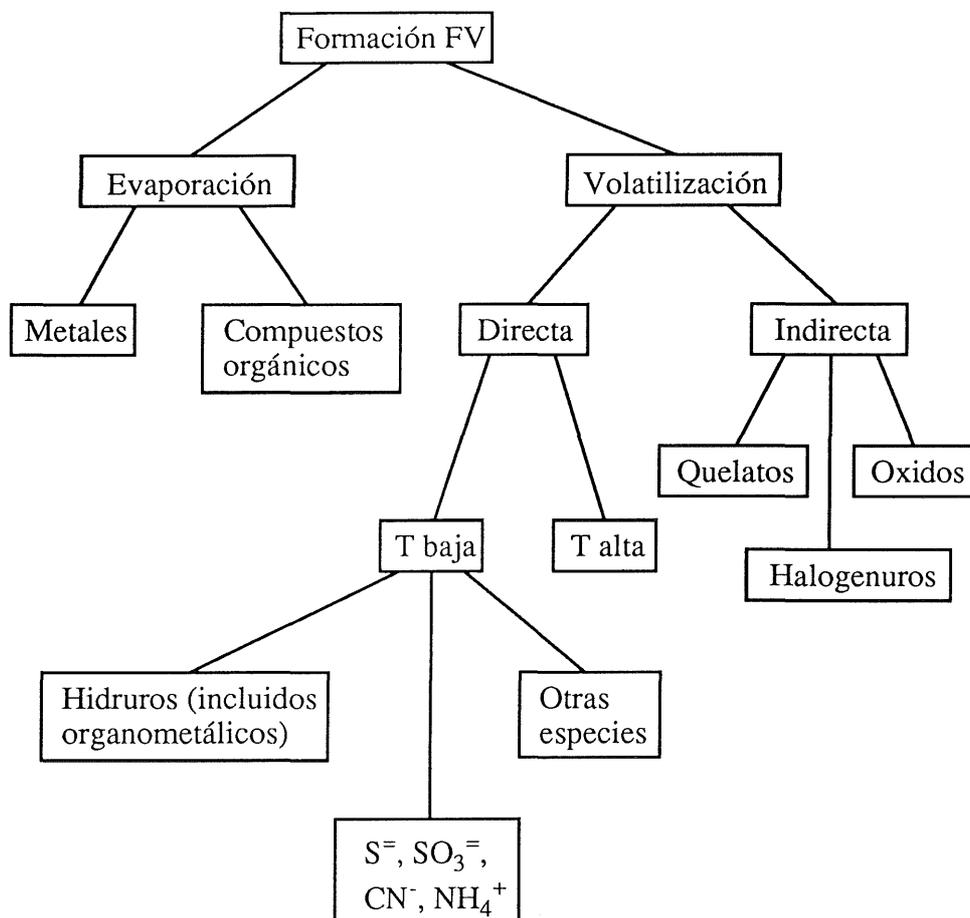


Figura 1.1. Clasificación de fases volátiles.

* Evaporación cuando el analito pasa a fase gas directamente, sin necesidad de ningún tipo de reacción de transformación. En la tabla 1.1 se dan algunos ejemplos para la separación de elementos traza por evaporación desde muestras sólidas; como se puede apreciar todos ellos son metales, y necesitan temperaturas altas para poder ser separados de la matriz. Otro tipo de FV que se pueden formar también por evaporación son algunos compuestos orgánicos (moléculas pequeñas) que tienen puntos de ebullición

muy bajos y que incluso a T ambiente se pueden separar de la matriz. Ejemplos de esto son acetona, etanol, ácido acético y otras moléculas similares.

Tabla 1.1. Ejemplos de separación de elementos traza por evaporación.

Elemento	T(°C)	Ref
Cd	300/750	2
Zn	1000/1200	3
Se	1000/1200	4
Be	1000	5
Tl	1000/1200	6
Pb	1000	7
B	190	8

* Volatilización cuando existe una reacción previa a la formación de la FV. Dentro de la volatilización se pueden distinguir dos casos: 1) en la reacción química previa se produce directamente la FV (caso, por ejemplo, de los hidruros, sulfuro de hidrógeno, amoníaco y otros compuestos de esta índole), y 2) en la reacción, el analito forma algún compuesto, que posteriormente se volatiliza (como puede ser el caso de los halogenuros ya citados o los quelatos volátiles).

De los dos tipos de métodos de formación de fases volátiles, los que han encontrado una mayor aplicación para la determinación de compuestos inorgánicos, han sido los de volatilización, aunque su aplicación analítica ha sido bastante desigual, en función de la fase volátil que se estuviera generando. En general los óxidos y halogenuros se han empleado para la determinación simultánea de compuestos inorgánicos en muestras sólidas, previa separación de los mismos por CG, y son por tanto fase volátiles que

requieren temperaturas bastante altas para su formación (hasta 1000°C en algunos casos). La mayor parte del trabajo realizado en este campo ha sido revisado por Backman; en la tabla 1.2 se cita un pequeño resumen de elementos que han sido determinados por CG, junto con el tipo de volátil que se genera, la fase estacionaria utilizada para ello y el sistema de detección empleado; un cromatograma simulado de este tipo de separaciones se muestra en la figura 1.2.

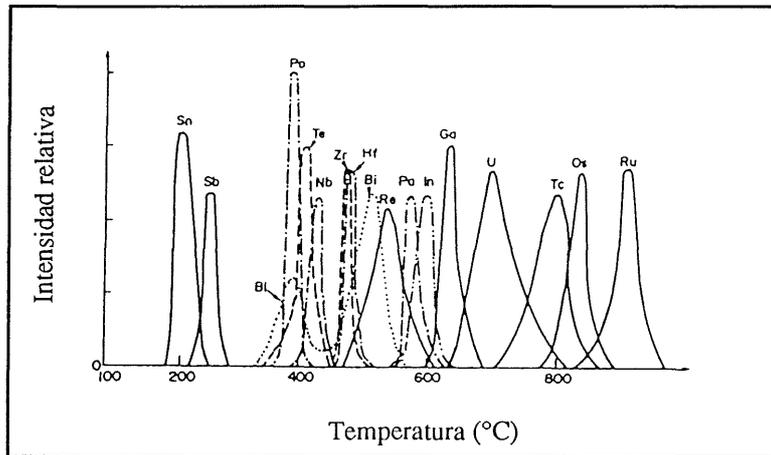


Figura 1.2. Cromatograma simulado para la determinación de FV.

Tabla 1.2. Separación de trazas de elementos por cromatografía de gases inorgánica.

Tipo de compuesto	Fase estacionaria	Elementos separados	Detección
Fluoruros	PTFE	Te, I, Mo, Np, Tc,	ECD
	Kel-F	Pu, Sb, NNb, Ru	
Cloruros	Sales fusionadas: InCl ₃ -TiCl	Zr, Ti, Ta, Sn, Sb, Nb, Mo, Hg, Fe, As, Al	FPD
Cloruros	Grafito LiCl-KCl	Ta, Nb, Zr, Hf	FPD
Cloruros	Silicona DC 550, etc.	Si, Ge, P, As, Sn	TCD
Fluoruros	PTFE	Mo, W, Ta, Nb, Sb, As	TCD
Bromuros	Sales fusionadas	Sn, P, Ti, As, Al,	TCD
Ioduros		Fe, Si, Ge, Ta, Nb	FPD
Cloruros	Cuarzo, grafito NaCl, KCl, SrCl ₂ , YCl ₃ , etc.	Nb, Mo, Tc Zr, Te	Radioactividad
Cloruros	Cuarzo, grafito NaCl, KCl, SrCl ₂ , YCl ₃ , etc.	Re, Ta, Tl, Ga, Cd Pb, In, Sn, Po, Bi Sb, Pa, Hf, Zr, Os, Te, Tc	Radioactividad
Bromuros	Cuarzo NaBr, KBr, etc.	Sn, Sb, Nb, Te Bi, Mo, Zr, In, Tc	Radioactividad
Oxidos	Cuarzo	Te, Ru, Re, Os, Ir	Radioactividad
Hidruros	Porapak Q	Ge, As, Sn, Sb	FID
Cloruros	Cuarzo	Lantánidos	Radioactividad
Cloruros	Kel-F	Si, P, S, Ti, V, Cr, Ga, Ge, As, Mo, Sn, Sb	GDB
Cloruros	MgCl ₂ , KCl, CaCl ₂ , NaCl, LiCl, BaCl ₂	Bi, Be, In, Sn, Zn, Tl, Pb, Cd, Sn, Sb	Conductividad
Hidruros	Porapak PS	Sn, Sb	Radioactividad
Hidruros	Silicagel	As, Ge, Sb	PCD
Cloruros	Sil-O-gel brick	Ge, Sn, As, Fe	Radioactividad
Cloruros	InCl ₃ , InCl ₃ -NaCl	Nb	FPD
Metales	Charcoal	Mg, Cd, Zn	Neumática
Cloruros	Chromosorb W/ halocarbon	Sn, As, Ge	TCD
Cloruros	Silicagel	Hf, Zr, Ca, Mn	Radioactividad/MIP
Carbonilos	Squalane, Apiezon L	Fe, Cr, Mo, W	TCD

Fases volátiles que requieren una temperatura de volatilización menor, han encontrado una mayor utilización, sobre todo, para determinaciones singulares de elementos químicos. Dentro de este grupo se pueden citar los hidruros, hidruros de organometales, otras especies no metálicas que producen moléculas gaseosas a T ambiente (sulfuros, sulfitos, cianuros o amonio) y también fases volátiles más específicas, como son el éster metil bórico⁹⁻¹⁰, tetracarbonilo de níquel¹¹ o, más recientemente, el diborano¹². Otros gases formados por volatilización indirecta son complejos quelatos¹³⁻¹⁵, como β -dicetonatos u oxinatos, e incluso algunos halogenuros de temperatura de volatilización más baja (arsénico o antimonio). Como se ha indicado este tipo de volátiles se combinan con técnicas de determinación espectrofotométricas; en este sentido, la mayoría del trabajo se ha realizado con técnicas atómicas, como la espectrometría de absorción atómica (para determinaciones individuales o para mezclas de compuestos que contengan una misma especie activa, como pueden ser los organometales) o de emisión atómica (más apropiada para determinaciones simultáneas de varias especies). En los últimos años, sin embargo, hay una cierta tendencia al acoplamiento de estas fases volátiles con técnicas moleculares; así, tan sólo la fluorescencia molecular en fase gas, la emisión molecular, la quimiluminiscencia y la absorción molecular UV-visible (EAM), han sido contrastadas, siendo la espectrometría IR o de microondas esencialmente dirigidas hacia la determinación de compuestos orgánicos.

En base a lo indicado, no cabe ninguna duda de que la mayor parte del trabajo sobre técnicas moleculares queda todavía por hacer, y es en este contexto, y en concreto en la utilización de la EAM, donde se encuadra la mayor parte del trabajo que se ha realizado en esta Memoria.

1.2 EAMFG

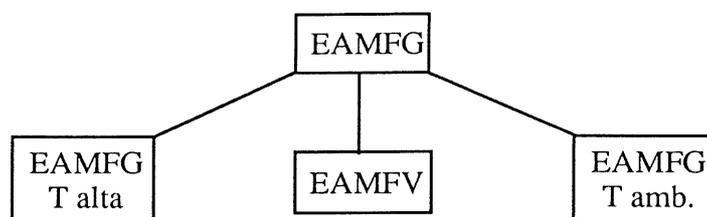
La espectrometría de absorción molecular ultravioleta-visible (EAM UV-VIS) es hoy por hoy, una de las técnicas más populares para la determinación analítica de compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos¹⁶. Las principales ventajas que presenta frente a otras técnicas espectroscópicas son:

.- La gran cantidad de procedimientos existentes para cada compuesto, que permite elegir el más adecuado en función de las características de la muestra y de las necesidades del análisis.

.- Su coste económico, ya que resulta muy fácil acceder a un espectrofotómetro de prestaciones mínimas, sin que suponga realizar un gran desembolso económico.

Sin embargo, dentro de las posibilidades de aplicación de la EAM todavía quedan algunos aspectos por desarrollar suficientemente. Uno de ellos es la posibilidad de aplicar la técnica a la determinación de compuestos en fase gas. El estudio en profundidad de este tipo de fases permitiría ampliar la técnica a sistemas moleculares que hasta la fecha no han sido aprovechados. Dado que la formación de fases volátiles eliminaría ciertas interferencias, podría en algunos casos incrementar la sensibilidad y permitiría poner a punto nuevos métodos combinados como CG-EAM.

Estas ventajas inherentes a la formación de FV, han sido ya recogidas por algunos investigadores, y en los últimos años se han ofrecido varias alternativas en este campo de la espectrometría molecular. Básicamente, estos procedimientos analíticos se han desarrollado con tres filosofías distintas:



1.- Formación de moléculas a temperatura alta, tras atomizar, por separado el analito y el reactivo, provocando entonces la formación de la molécula (EAMFG a temperatura alta).

2.- Formación de moléculas en fase líquida y posterior calentamiento de la disolución a temperatura superior a la de volatilización de dichas moléculas (espectrometría de absorción molecular en fase vapor, EAMFV).

3.- Generación de moléculas que son gases a temperatura ambiente (EAMFG a temperatura ambiente).

1.2.1 EAMFG A TEMPERATURA ALTA

Como es sabido, las interferencias más importantes que se pueden presentar en las determinaciones por absorción atómica (con llama o atomización electrotrémica), están asociadas a la formación de especies moleculares termodinámicamente estables. Los problemas analíticos más importantes que genera la formación de estas especies, responden a uno de los tres siguientes:

1.- Disminución de la absorbancia, y por tanto una pérdida de sensibilidad. Dicha disminución se produce si el rendimiento de atomización no es del 100%, bien por la no disociación de las especies moleculares que se van produciendo durante la atomización o bien porque los átomos vaporizados reaccionan con otros átomos o radicales presentes en la fase gas produciendo moléculas estables y de características termoquímicas distintas. Cabe considerar también el caso de que la molécula, en la que se encuentra el

analito, presente absorción en la zona espectral donde se está realizando la medida analítica, apareciendo dos fenómenos contrapuestos: disminución de átomos de analito, lo que supone disminución de señal, y absorción por parte de la molécula, lo que supone aumento de señal; en general, el aumento que se produce debido a la absorción molecular es mucho menor que la disminución de señal de absorción atómica y el balance rinde una pérdida neta de señal.

2.- Aumento de señal, lo que conlleva a errores por exceso en las determinaciones. Supone que las moléculas que se forman (en las que no toma parte el analito) absorben a la misma longitud de onda que el analito.

3.- Aparición de una señal de fondo como consecuencia de fenómenos de emisión o quimiluminiscencia molecular. Dichos fenómenos se producen debido a la excitación de las moléculas (de las que tampoco forma parte el analito) por efecto de las altas temperaturas o de las colisiones, y en general provocan una disminución de la reproducibilidad.

Es difícil asociar la formación de un determinado tipo de moléculas a un determinado átomo, ya que estas dependen del tipo de muestra y del tipo de atomización empleada. Ejemplos de todos estos tipos de fenómenos se pueden ver en el Anexo 1.1.

Anexo 1.1 Ejemplos de formación de moléculas en EAA

Algunos ejemplos de interferencias causadas por la formación de moléculas en llamas o en sistemas de atomización electrotérmica son:

1.- Pérdida de absorbancia

Junto con los ejemplos más conocidos (reacción de los alcalino-terreos con fosfatos, aluminatos, silicatos, otros oxo-aniones e incluso compuestos de tipo proteínico; metales que forman óxidos o carburos estables; formación de especies moleculares

entre sustancias proteínicas y alcalino), se pueden citar:

- Desaparición de las señales de AA de Ga e In (en HCl) en llamas $C_2H_2-N_2O$, por formación de moléculas estables de GaCl y InCl, respectivamente¹⁷.
- Efecto interferencial sobre la absorción de los alcalinos por la formación de halogenuros¹⁸⁻²⁰.
- Formación de las especies InF, InBr, AlF, AlCl y AlO²¹ y de otras especies del propio In²² en presencia de HBr, HCl y HClO₄.
- Aparición de una banda de absorción molecular del InCl entre 263 y 270 nm (máximo a 267.2 nm), cuando se atomiza una disolución de In³⁺ en HCl 2 M con llama C_2H_2 -aire; se observa el mismo efecto cuando se atomiza una disolución de In³⁺ en HClO₄²³. En este caso es problema se complica por la aparición simultánea de bandas en el rango 260-300 nm que se pueden asignar a la molécula de InO.

2.- Incremento de la absorbancia

También en este apartado hay interferencias "clásicas" como la aparición de una banda debida al CaOH entre 550 y 558 nm, que se superpone a la línea resonante del Ba²⁴ a 553.6 nm. Esta interferencia es importante ya que el calcio es un elemento que aparece en gran cantidad en una amplia variedad de muestras.

Igualmente se podrían citar las bandas de:

- PO²⁵, en el rango 230-250 nm, (máximo a 246 nm) observadas cuando se aspira disolución de H₃PO₄ 1 M
- SO₂²⁶ con un máximo a 207 nm. Para la determinación de S se utiliza la emisión de una lámpara de cátodo hueco de Mg (202.5 nm)
- Un ejemplo menos conocido de este tipo de interferencias es la absorción del InCl que interfiere en la determinación de oro²⁷.

3.- Emisión de radiación.

En algunos de estos casos, la emisión o quimiluminiscencia molecular observada se ha utilizado para la determinación de las especies. Así:

- Nakahora y Musha²⁸ han estudiado la AA del In en llama fría H₂-N₂ y en llama de difusión H₂-Ar, encontrando bandas de AM del InH a 399.3 y 454.1 nm y de InCl a 267.2 nm. Adicionalmente observaron bandas de emisión molecular del InI a 399.3 nm, InBr a 372.7 nm y InCl a 359.9 nm.

entre sustancias proteínicas y alcalino), se pueden citar:

- Desaparición de las señales de AA de Ga e In (en HCl) en llamas $C_2H_2-N_2O$, por formación de moléculas estables de GaCl y InCl, respectivamente¹⁷.
- Efecto interferencial sobre la absorción de los alcalinos por la formación de halogenuros^{18, 20}.
- Formación de las especies InF, InBr, AlF, AlCl y AlO²¹ y de otras especies del propio In²² en presencia de HBr, HCl y HClO₄.
- Aparición de una banda de absorción molecular del InCl entre 263 y 270 nm (máximo a 267.2 nm), cuando se atomiza una disolución de In³⁺ en HCl 2 M con llama C_2H_2 -aire; se observa el mismo efecto cuando se atomiza una disolución de In³⁺ en HClO₄²³. En este caso es problema se complica por la aparición simultánea de bandas en el rango 260-300 nm que se pueden asignar a la molécula de InO.

2.- Incremento de la absorbancia

También en este apartado hay interferencias "clásicas" como la aparición de una banda debida al CaOH entre 550 y 558 nm, que se superpone a la línea resonante del Ba²⁴ a 553.6 nm. Esta interferencia es importante ya que el calcio es un elemento que aparece en gran cantidad en una amplia variedad de muestras.

Igualmente se podrían citar las bandas de:

- PO²⁵, en el rango 230-250 nm, (máximo a 246 nm) observadas cuando se aspira disolución de H₃PO₄ 1 M
- SO²⁶ con un máximo a 207 nm. Para la determinación de S se utiliza la emisión de una lámpara de cátodo hueco de Mg (202.5 nm)
- Un ejemplo menos conocido de este tipo de interferencias es la absorción del InCl que interfiere en la determinación de oro²⁷.

3.- Emisión de radiación.

En algunos de estos casos, la emisión o quimiluminiscencia molecular observada se ha utilizado para la determinación de las especies. Así:

- Nakahora y Musha²⁸ han estudiado la AA del In en llama fría H₂-N₂ y en llama de difusión H₂-Ar, encontrando bandas de AM del InH a 399,3 y 454,1 nm y de InCl a 267,2 nm. Adicionalmente observaron bandas de emisión molecular del InI a 399,3 nm, InBr a 372,7 nm y InCl a 359,9 nm.

- Se han estudiado los espectros de AM de disoluciones que contienen estroncio²⁹. Dependiendo de la composición de las disoluciones, se han descrito bandas de emisión, correspondientes a las moléculas SrO y SrOH entre 360 y 400 nm y entre 580 y 700 nm respectivamente.
- En disoluciones que contienen cloro y estroncio se ha detectado una banda de EM del SrCl a 638 nm. Aparecen también bandas de AM correspondientes a SrCl y SrBr a 220 y 250 nm respectivamente, las cuales no aparecen en emisión. Esto es probablemente un caso de fotodisociación.
- Emisión quimiluminiscente en el rango 240-300 nm debida a AsO y SbO cuando se utilizan llamas de difusión de H₂ rodeadas de O₂.³⁰
- Formación de las especies V₂O₃ ó V₂O₄ a partir de vanadio, que emiten en zonas espectrales en torno a 550 nm.

Los datos mostrados hasta ahora parecen indicar que la formación de moléculas en técnicas de AA, única y exclusivamente produce efectos negativos. Esto es cierto en el sentido de determinaciones analíticas por EAA, motivo por el cual el interés de estas bandas moleculares estuvo restringido, durante los primeros años, más bien hacia su localización, descripción y eliminación²⁰. Sin embargo, dichas moléculas se han utilizado para muchos estudios fundamentales tales como elucidación de mecanismos de atomización, cálculos termodinámicos o cinética de las reacciones, ya que si se tiene conocimiento de como transcurre el mecanismo de atomización, muchas de las interferencias que se producen se pueden eliminar; además, teniendo información sobre constantes termodinámicas de estas especies moleculares se puede controlar su formación o eliminación, según interese, en función de las condiciones experimentales de trabajo (ver una selección de ejemplos³¹ en el anexo 1.2).

En este sentido, los óxidos e hidróxidos de los alcalino-terreos se han utilizado para muchos estudios teóricos. Vander Hurk y col. describen un método por el cual la identidad de las especies responsables de la emisión

molecular (monóxidos o hidróxidos) se pueden determinar en distintas llamas cuando se nebulizan alcalino-terreos. El método está basado en la medida de la relación intensidad de EM/intensidad línea atómica para un elemento dado en dos llamas distintas pero a la misma temperatura. Conociendo el mecanismo de formación de las especies M, MO, MOH y M(OH)₂ los datos obtenidos anteriormente se pueden insertar en una expresión, la cual es capaz de identificar las especies más probables responsables de la emisión.

Haciendo una evaluación de la relación entre la distribución de los átomos y la energía de disociación de las moléculas, se han conseguido avances en la elucidación de los mecanismos de atomización³². Así, se han llevado a cabo estudios del mecanismo de atomización de In y Cu por medida de la distribución de los átomos de In y Cu en las llamas en presencia de distintos ácidos.

Pese a este gran número de estudios, las aplicaciones analíticas de la formación de especies moleculares en sistemas de atomización con llama son muy escasas. No obstante, se ha descrito alguna aplicación concreta de la EAMFG con llama, como la determinación de fosfatos por absorción molecular de la especie PO³³ a 246 nm (el LD con llama C₂H₂-N₂O es de 20 µg de P/mL) o la determinación²⁶ de SO₃⁼ por formación de SO₂ y absorción a 207 nm (el LD con llama H₂-aire es de 10 mg de S/mL). Con la aparición de los sistemas electrotérmicos de atomización, que presentan algunas ventajas frente a los de llama (anexo 1.3), empiezan a desarrollarse también estas aplicaciones y es cuando se puede considerar que empieza la Espectrometría de Absorción Molecular en Fase Gas (EAMFG).

Anexo 1.2 Estudios con especies moleculares

Algunas aplicaciones (no analíticas) que se han llevado a cabo utilizando la formación de moléculas en técnicas atómicas se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Tipos de estudios con especies moleculares

Especie	Tipo de estudio	Fuente
AlBr	B, C	Descarga
AlCl	B, C	Descarga
AlH	B, C	Descarga
AlO	B, C	Llama
AsF	A	Descarga
BO	A, C	Plasma
BO ₂	B, C	Llama
BaO	C	Llama
BaO	A, C	Llama
BaO	B, C	Llama

A: obtención de datos espectrales

B: cálculos de Energía de enlace, análisis rotacional y/o vibracional, etc., a partir de los datos espectrales obtenidos

C: estudios cinéticos y de mecanismos

Anexo 1.3 Ventajas de los sistemas de atomización electrotérmica

Desde el punto de vista de la EAMFG, las ventajas que presentan los sistemas de atomización electrotérmica frente a los de llama son:

- Control de la temperatura de trabajo en cada momento, lo que permite seleccionar la más adecuada en cada caso, tanto para formar la molécula, como para evitar su descomposición.
- Ausencia de gases de combustión, lo que hace más controlable el entorno que rodea a las moléculas, evitándose las reacciones laterales que pueden sufrir y pudiéndose estabilizar una mayor variedad de moléculas. En contraposición, si se emplea cámara de grafito, que es el sistema más habitual, las condiciones de trabajo quedan restringidas por la existencia de una atmósfera reductora, que es incompatible con ciertas especies moleculares.
- Posibilidad de confinar las moléculas formadas en un pequeño volumen, lo que incrementa la sensibilidad de las determinaciones.

El aspecto analítico más novedoso radica en el desarrollo de procedimientos dirigidos a determinar elementos no metálicos. Como se sabe, las líneas espectrales más usadas de los elementos no metálicos se localizan en la región del UV de vacío (10-200 nm), por lo que es difícil su determinación en la mayoría de los espectrofotómetros convencionales; además, sus compuestos son a menudo muy volátiles y difíciles de disociar, lo cual los hace difíciles de atomizar y excitar. Esta capacidad de los no metales hacia la formación de moléculas diatómicas volátiles y estables, los hace ideales para las técnicas basadas en medidas moleculares; las primeras determinaciones se realizaron por espectrometría de emisión (tabla 1.4), donde en la mayoría de los casos se emplearon como fuentes espectrales llamas de difusión frías.

Tabla 1.4. Métodos de determinación de no-metales basados en la formación y emisión de moléculas diatómicas.

Método	Molécula emisora	Analito
Llama-EEA	InF, GaF	F
	InCl, GaCl	Cl
	InBr, GaBr	Br
	InI	I
	S ₂	S
	PO	P
Arco-EEA	GaF	F
	CN	N

Fueron Ditrich (en 1977) y Fuwa (en 1978) quienes propusieron, independientemente, que algunos no-metales se podían determinar por espectrometría de absorción molecular a alta T con vaporización electrotérmica, y pusieron las bases del procedimiento operativo más

adecuado a utilizar, sobre todo en lo que se refiere a la preparación, introducción y secado de la muestra, así como del diseño del programa de temperaturas. La forma de operar es introducir un reactivo catiónico en exceso, de manera que se forme un compuesto sólido durante la etapa de pretratamiento térmico, con el anión analito, y se produzca posteriormente la volatilización, si bien en otros casos, la molécula se forma a partir de los átomos del analito y reactivo en fase gas. Estos autores citan, como más importantes, los siguientes problemas:

1.- Acidez de la disolución. Si la disolución se encuentra en medio básico por la existencia de hidróxidos de metales alcalinos (M_{alc}) (NaOH p.e.) un exceso de reactivo (In, p.e.) puede disminuir la absorbancia de acuerdo con la siguiente reacción en fase gas:



donde X= analito (no metálico); M_1 = reactivo (metálico); M_{alc} = metal alcalino. M_1X es la molécula responsable de la señal.

2.- Exceso de reactivo. Se puede reducir la señal de absorción cuando existe un exceso de reactivo catiónico debido a la formación de compuestos de estequiometría superior, no volátiles. Si esto ocurre, ambas disoluciones deben ser introducidas una detrás de otra en la cámara de grafito.

3.- Utilización de sales hidratadas, que a alta temperatura pueden generar la siguiente reacción:



donde X = analito (no metálico); M= reactivo (metálico). Al formarse HX se disminuye la señal, ya que la molécula responsable de la misma es la sal hidratada. Sales de metales tales como Al o Ga que contienen moléculas de

agua de cristalización descomponen según esta reacción, dando lugar a un óxido y liberando parte del anión analito que volatilizará. La evaporación del anión se puede disminuir adicionando una base fuerte.

4.- Cuando se pretende realizar la determinación de un halogenuro, hay fuertes problemas de interferencia provocada por los demás, ya que todos los halogenuros forma compuestos estables con el mismo tipo de cationes.

En las tablas 1.5 y 1.6 se reflejan varias técnicas y aplicaciones de la EAMFG a alta temperatura. Recientemente se han propuesto algunas determinaciones basadas en este mismo tipo de procesos, pero utilizando fluorescencia molecular en fase gas (FMFG); la filosofía de las determinaciones es muy similar, aunque se requiere la utilización de fuentes de radiación láser (Ejemplos en el anexo 1.4).

Tabla 1.5. Métodos de EAM para la determinación de no-metales (LSR = límite superior de rango lineal, LCH = lámpara de cátodo hueco)

Analito	Molécula	Fuente de radiación	1%-abs	LSR	DER	Ref.
F	AlF	H ₂ -LCH	0.021 ng	0.6 ng	2	34
F	AlF	Pt-LCH	0.021 ng	2 ng	2	35
Cl	AlCl	H ₂ -LCH	0.02 µg/mL	1 µg/mL	2-4	36
Cl	AlCl	Pb-LCH	0.03 µg/mL	3 µg/mL	3	37
Br	AlBr	H ₂ -LCH	5.5 ng	100 ng	-	38
Br	AlBr	H ₂ -LCH	1.9	100 ng	7	36
S	InS	H ₂ -LCH	3.1 ng	-	-	38

Tabla 1.6. Aplicaciones de EAM-vaporización electrónica

Analito/molécula	Concentración certificada	Concentración obtenida	Ref.
F/AlF	4 µg/g	3.8 µg/g	34
F/AlF	0.62 ng	0.68 ng	34
F/AlF	0.63 ng	0.63 ng	34
F/AlF	0.52 ng	0.56 ng	34
F/AlF	7.1 µg/mL	7.1 µg/mL	37
Cl/AlCl	690 µg/g	630 µg/g	36
Cl/AlCl	0.503%	0.500%	37
Br/AlBr	25.5 ng	28.2 ng	36
Br/AlBr	25.6 ng	25.8 ng	36
Br/AlBr	24.3 ng	26.4 ng	38
S/InS	57.4 ng	58.8 ng	38
S/InS	48.0 ng	45.8 ng	38
S/InS	51.1 ng	47.6 ng	38

Anexo 1.4 Ejemplos de FMFG

Algunas determinaciones basadas en la utilización de FMFG con cámara de grafito son:

- Medida de la fluorescencia de moléculas diatómicas, tales como cloruro de indio, fluoruro de magnesio y bromuro de aluminio para la determinación analítica de halogenuros³⁹⁻⁴⁰
- Donnelly y Krilck⁴¹ han medido fluorescencia molecular de moléculas poliatómicas, incluido el cloruro de indio.
- Determinación de bromuro utilizando aluminio como reactivo y midiendo la fluorescencia de la molécula de bromuro de aluminio⁴².
- Determinación de cloruro utilizando indio como reactivo y midiendo la fluorescencia de la molécula de cloruro de indio⁴³.

1.2.2 EAMFV

La EAMFV se ha desarrollado en dos direcciones: determinación de compuestos inorgánicos y caracterización de muestras.

A) Determinación de compuestos inorgánicos

Básicamente se utiliza también la infraestructura de un espectrómetro de absorción atómica con atomización electrotérmica (aunque se pueden emplear sistemas de calentamiento más sencillos) y se basan en la formación de la molécula absorbente durante la etapa de secado de la disolución, seguido de un calentamiento gradual que permita volatilizar la especie sin que sufra una descomposición térmica o una transformación química en el entorno reductor del atomizador, por lo que no suelen superarse las temperaturas utilizadas en los procesos de calcinación convencionales.

Como aplicación de esta alternativa, se ha determinado arsénico y antimonio, previa formación de sus cloruros volátiles⁴⁴, y aluminio previa formación y volatilización de su oxinato⁴⁵; estas dos aplicaciones reflejan un poco los dos extremos opuestos que se pueden presentar en esta técnica. En la volatilización del cloruro de As(III), se requieren temperaturas de volatilización relativamente bajas y la longitud de onda se selecciona, previa obtención del espectro de absorción molecular "punto por punto", utilizando el sistema corrector de deuterio del espectrofotómetro (figura 1.3-a). En el caso de los oxinatos, se requieren temperaturas de volatilización más altas, y el espectro de absorción molecular se puede obtener acoplado el atomizador de cámara de grafito con un espectrofotómetro de fotodiodos, a través de un sistema de fibra óptica, dado que la absorción del volátil se produce en una zona de buena transmisión para las fibras convencionales (en torno a 400 nm). El empleo de temperaturas más altas que en el caso anterior, presenta dos grandes ventajas analíticas:

1.- Una mayor diferenciación entre el espectro del complejo y el del reactivo, tal y como se puede observar en la figura 1.3-b.

2.- Elección de un programa de temperaturas adecuado para la eliminación de interferencias.

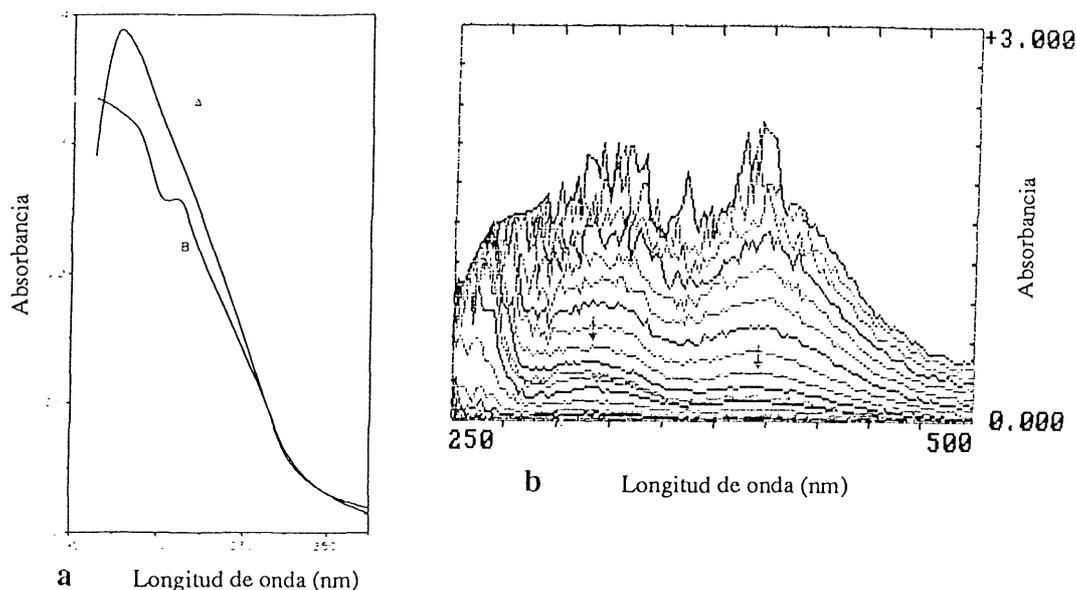


Figura 1.3 Espectros de AM de **a)** Cloruros (A: cloruro de As y B: cloruro de Sb) y **b)** Oxinatos.

B) Caracterización de muestras

En este tipo de trabajos, la muestra en fase sólida o líquida, se introduce en el sistema de volatilización electrotérmico, aplicándose un programa de temperaturas consistente, por lo general, en una rampa continua ascendente desde temperatura ambiente, y siguiéndose el cambio de absorbancia con la temperatura a una determinada longitud de onda o en un intervalo, si se utiliza un detector multicanal.

Aunque los primeros trabajos de esta técnica se deben a Thompson y Wagstaff⁴⁶, que realizaron una detección rápida de contaminantes orgánicos

en agua y caracterizaron muestras líquidas o semisólidas de varios tipos, la mayoría de las publicaciones en este campo se deben al grupo de Tittarelli. Este grupo ha caracterizado muestras de petróleo⁴⁷ a partir de registros absorbancia vs temperatura a una sola longitud de onda. Los autores indican que estos registros pueden ser utilizados como huellas dactilares de este tipo de muestras (figura 1.4), y proponen su utilización como procedimiento alternativo al método clásico basado en CG, dado que es posible alcanzar temperaturas más altas que en cromatografía.

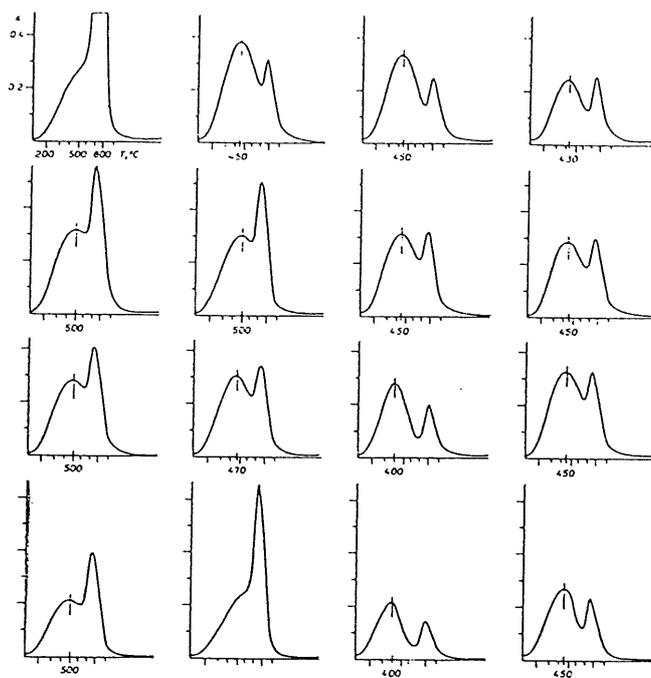


Figura 1.4. Registros de Abs vs T (λ fija) de distintas muestras de petróleo.

Este mismo grupo, usando un espectrofotómetro de absorción atómica con un detector de fotodiodos, ha obtenido espectros tridimensionales del tipo $Abs = f(\lambda, T)$, de muestras de petróleo⁴⁸. En estos registros aparecen dos zonas claramente diferenciadas: una hasta 500°C, en la que se observa

absorción molecular de la matriz de la muestra, utilizable también como huella dactilar, y una segunda hasta 2750°C, en la que aparece la absorción atómica de los metales presentes en la muestra (Ni y V, fundamentalmente), y que permite su determinación cuantitativa (figura 1.5). El método ha sido igualmente aplicado con éxito a otros tipos de muestras como PVC o pigmentos⁴⁹.

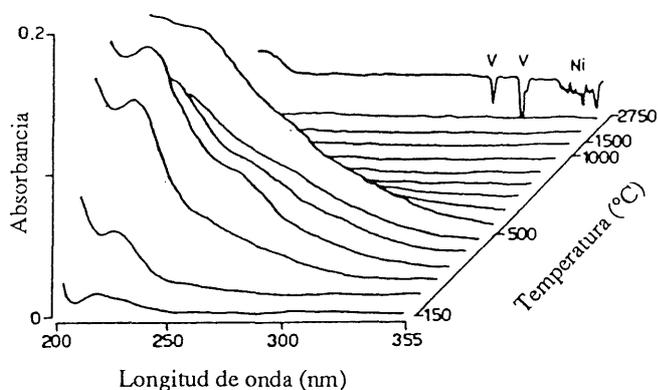


Figura 1.5. Registros de Abs vs λ y T de una muestra de petróleo.

1.2.3.- EAMFG A TEMPERATURA AMBIENTE

La gran ventaja de esta alternativa frente a las descritas anteriormente, radica en la no utilización de una temperatura superior a la ambiente, evitando así todos los inconvenientes que ello supondría: control de la temperatura, efectos de volatilización previa, reacciones laterales y disponer de la instrumentación adecuada para conseguir la temperatura de trabajo. 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.

Los trabajos realizados hasta la fecha se incluyen en dos tipos de métodos, radicalmente distintos: 1) determinación de compuestos en muestras

gaseosas, es decir, aplicación sobre muestras en las que el analito se encuentra ya en fase gas y no requieren ningún tipo de transformación química, y 2) determinación de compuestos en disolución, previa transformación de estos en un volátil.

A) Muestra gaseosa

Los trabajos que se pueden incluir en este apartado son más bien escasos y no responden a líneas de trabajo establecidas sino más bien a determinaciones concretas y estudios esporádicos. En un principio las determinaciones se han realizado a longitud de onda fija; ejemplos de ello son los trabajos de:

* Koga y colaboradores⁵⁰ que determinan arsina, fosfina, monóxido de nitrógeno y dióxido de azufre usando un equipo de absorción atómica, del que se ha eliminado el dispositivo de atomización.

* Saturday⁵¹ que aborda la determinación de hexafluoruros de uranio y platino en reactores nucleares, utilizando un sistema de fibra óptica conectado al contenedor de estas especies. Utilizando una sola longitud de onda de medida, obtiene únicamente información cuantitativa, sin ninguna aportación cualitativa clara referente al gas medido.

El empleo de un espectrofotómetro de absorción molecular puede suministrar ambos tipos de información. Así, Rezchikov y col.⁵² miden la absorbancia de AsH_3 , SbH_3 , B_2H_6 , NH_3 , PH_3 , SiH_4 , CH_4 , GeH_4 y H_4Sn , que aparecen como impurezas en un gas. Para amoníaco y estannano consiguen apreciar incluso la estructura hiperfina rotacional del espectro de absorción molecular, posibilidad que predice la teoría y que se ha apuntado anteriormente.

B) Volátil generado

Aunque la EAMFG es una técnica que ya se había utilizado, fueron Cresser e Isaacson⁵³ los que acuñaron el nombre de Gas Phase Molecular Absorption Spectrometry (GPMAS) para la determinación mediante absorción molecular UV-visible, de compuestos que, desde fase líquida (e incluso sólida), pueden transformarse en gases a temperatura ambiente.

Las primeras aplicaciones analíticas de la EAMFG fueron desarrolladas independientemente por los grupos de investigación de Cresser y Syty, cuyos trabajos se orientaron hacia la determinación de sustancias de carácter no metálico. De hecho, la determinación en 1973 por Syty⁵⁴, de sulfitos mediante la generación de dióxido de azufre y posterior medida de la absorción molecular de dicho gas, se puede considerar como el primer trabajo en esta técnica.

En los inicios de la técnica, se utilizó la infraestructura de los espectrofotómetros de absorción atómica, eliminando el dispositivo de atomización y efectuando la determinación a una longitud de onda fija; la radiación proviene de una lámpara de emisión de espectro continuo, como puede ser la de arco de deuterio⁵⁵, o de líneas, como una lámpara de cátodo hueco convencional⁵⁰ o una lámpara de descarga sin electrodos⁵⁶, que suministran la longitud de onda que se necesita. Entre los estudios de Cresser se encuentra la determinación de sulfuros⁵⁷, amonio⁵⁸, amoniaco⁵⁹ y nitratos⁶⁰ (por generación de H₂S para el primero y de NH₃ para las especies nitrogenadas), y entre los de Syty se puede mencionar la determinación de sulfitos⁵⁴, sulfuros⁶¹, bromuros⁶², ioduros⁶², cianuros⁶³ y nitritos⁶⁴ (mediante generación de SO₂, H₂S, Br₂, I₂, NH₃ y ClNO respectivamente). Más tarde Pleskai⁶⁵ realiza algunas determinaciones tomando como base esta misma filosofía.

De todas estas aplicaciones la que más se ha popularizado posteriormente, es la determinación de amonio, y se pueden citar algunos trabajos en los que aplicando esta técnica se determina el analito en diversas matrices^{55,66-67}. Otros autores introducen algunas mejoras en esta determinación:

*Vijan y Wood⁶⁸ determinan NH_3 por EAMFG a 197.2 nm usando un tubo de cuarzo caliente.

*Takahashi⁶⁹ y colaboradores mejoran la sensibilidad de la determinación de NH_3 libre por EAMFG, para lo que recogen el amoniaco generado en un tubo enfriado con nitrógeno líquido.

* McPherson⁷⁰ describe un método para la determinación de amoniaco en orina utilizando un paso de preconcentración en disolución.

* Cresser y Aller realizan la determinación de aminas sencillas en base a un procedimiento similar.

A modo de resumen de los trabajos publicados hasta el momento, en la tabla 1.7 se pueden ver la mayoría de ellos, junto con las características analíticas más importantes que presentan.

Una contribución importante a esta técnica surge con la llegada de los detectores de red de diodos (diode-array). Hasta ese momento, la obtención de un espectro de absorción molecular fiable de un gas generado en discontinuo, no había sido posible. La incorporación de estos detectores al espectrofotómetro de absorción molecular permite obtener un espectro de absorción molecular desde 190 hasta 820 nm en tan sólo 0.1 s, y por tanto aporta una herramienta fundamental en las aplicaciones de esta técnica. Esta alternativa ha sido propuesta en el Departamento de Química (área de Química Analítica) de la Universidad de La Rioja, que desde 1986 viene desarrollando una línea de investigación encaminada a la sistematización y obtención de procedimientos analíticos para la determinación tanto de compuestos

metálicos como no metálicos. Dichos procedimientos están basados en la generación de una FV a temperatura ambiente y posterior medida de la absorción molecular de dicho gas. En todos los casos se han utilizado las posibilidades que ofrece un espectrofotómetro con detector de fotodiodos.

Tabla 1.7. Aplicaciones de la EAMFG

Analito	Volátil	Longitud de onda (nm)	LD	Referencia
S	SO ₂			71
SO ₃ ⁼ (vino)	SO ₂	200-230	3 µg/mL	72
SO ₃ ⁼	SO ₂	200-230	20 µg	62,73
S ⁼	H ₂ S	194-200	1.2 µg/mL	63
S ⁼	H ₂ S	194-200	0.05 µg/mL	59
S ⁼	H ₂ S	194-200	1 ng	67
S ⁼	H ₂ S		0.05 ng	74
Br ⁻	Br ₂	410	7 µg/mL	64
I ⁻	I ₂	530	4 µg/mL	64
NH ₃	NH ₃	201	0.1 µg/mL	54
NH ₄ ⁺	NH ₃	201	1 µg	60
NH ₄ ⁺	NH ₃	201	20 ng/mL	71-72
NH ₄ ⁺	NH ₃	197.2	0.1 µg	70
NH ₄ ⁺	NH ₃		1 µg/mL	75
NO ₃ ⁻	NH ₃	201	1 µg/mL	61
CN ⁻	NH ₃	201	0.2 µg/mL	65
CN ⁻	NH ₃	201	30 µg/mL	76
NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , urea	NH ₃	195	50 µg/mL (NH ₄ ⁺ , urea) 150 µg/mL (NO ₃ ⁻)	57
NO ₂	NO	236.4	0.04 µg/mL	77
NO ₂	NOCl	195	0.2 µg	66

Los primeros analitos que se estudiaron fueron elementos capaces de formar hidruros covalentes volátiles (HCV). Posteriormente, se ha determinado alguna especie nitrogenada y, ya enmarcado dentro de la presente memoria, el número de analitos se ha ampliado con la determinación de especies de azufre.

A continuación se hace una recopilación de los trabajos realizados por EAMFG en nuestro grupo de investigación hasta el comienzo de la presente Memoria.

1.3 EAMFG CON DETECTOR DE FOTODIODOS

1.3.1.- HIDRUROS COVALENTES VOLÁTILES

La generación de HCV es actualmente uno de los procedimientos analíticos de separación más efectivos y que más se ha popularizado para la determinación de los elementos que los forman. Esto se debe, sin duda, a las ventajas que presentan los hidruros frente a otras FV, y que se pueden resumir en las siguientes: generación a temperatura ambiente, sistemas de generación sencillos y estabilidad suficiente para poder acoplarlos a muchos sistemas de determinación. La gran aplicación de la técnica ha dado lugar a que, con cierta periodicidad, aparezcan en la literatura revisiones bibliográficas sobre nuevas posibilidades y alternativas de la misma. En este sentido se pueden destacar artículos de revisión ya clásicos, como los de: Godden y Thomerson⁷⁸, Nakahara⁷⁹, Robbins y Caruso⁸⁰ o Dedina⁸¹.

Para volatilizar el hidruro se han empleado principalmente, tres modos de trabajo:

.- Flujo continuo. En un dispositivo se mezclan continuamente la disolución del analito y la disolución del agente reductor conveniente.

.- Inyección en flujo. Se inyecta puntualmente la disolución del analito en un flujo continuo de la disolución del agente reductor.

.- Discontinuo. Se toma un volumen discreto de disolución del analito, se introduce en un recipiente de generación y se añade la cantidad necesaria de agente reductor. Básicamente los trabajos realizados hasta la fecha en nuestro grupo, se han referido a la utilización de este método, por lo que los comentarios posteriores se centrarán en este modo.

Una revisión bibliográfica exhaustiva y nuestra propia experiencia indican, que las variables que influyen en la cuantitividad del proceso de generación en el modo discontinuo, se pueden incluir en dos grandes grupos: a) variables de tipo químico, b) variables de tipo instrumental u operativo.

A) Variables químicas

Se pueden incluir dentro de este grupo: agente reductor, concentración y tipo del medio ácido, forma química del elemento, volumen y concentración de la disolución del agente reductor y volumen de muestra.

A esta lista habría que añadir la naturaleza del medio de las disoluciones de analito y de agente reductor. En este sentido hay que puntualizar que si bien la mayoría de las determinaciones se han realizado en fase acuosa, se han publicado trabajos en los que la generación se realiza desde fase orgánica, principalmente dimetilformamida. (Anexo 1.5).

De los parámetros indicados anteriormente, es quizás el reactivo de generación el que más influye en la aplicación de la técnica y sus características analíticas. Los métodos de generación de HCV utilizados en determinaciones analíticas, se basan en la adición de un reductor energético a disolución del analito. El mecanismo por el cual se genera el hidruro tras esta adición, no se conoce con exactitud, aunque la hipótesis más probable es que el reductor es capaz de formar hidrógeno naciente en el seno de la disolución donde se encuentra el analito, que es la especie realmente responsable de la generación del hidruro. Este mismo compuesto, al ser una especie efímera, se recombina rápidamente para formar hidrógeno molecular, que actúa como auténtico "gas portador interno" arrastrando al hidruro fuera del seno de la disolución. Según este planteamiento, el proceso de volatilización comprende dos pasos: 1) formación del hidruro en el seno de la disolución y 2) desprendimiento del hidruro desde la disolución. Ambos procesos, que

teóricamente se distinguen perfectamente, no es fácil separarlos experimentalmente, y se considera como volatilización del hidruro, la suma de ambos.

Anexo 1.5 GH en medios no acuosos

La utilización de un medio no acuoso para realizar este tipo de determinaciones, parte de dos filosofías distintas.

1) Determinar elementos formadores de hidruros (Sb^{82} , Pb^{83} o Sn^{84-85} , en muestras que son incompatibles con agua o difícilmente solubles en ella, como pueden ser plásticos, gasolinas o productos orgánicos en general. El procedimiento se basa en utilizar un disolvente orgánico para la disolución de la muestra, que coincide con el medio orgánico de generación; el ácido necesario y el reductor, se disuelven en el mismo medio orgánico u otro compatible con él.

2) Eliminar interferencias en la generación de hidruros por extracción líquido-líquido, realizando la generación en una fase orgánica compatible con el disolvente de extracción, lo que evita tener que realizar una reextracción en fase acuosa, con todos los problemas que ello conlleva. Así, se han propuesto métodos para Sb y Sn⁸².

Utilizando medios no acuosos y empleando un procedimiento análogo a la generación de HCV, se ha conseguido la generación de una especie volátil de cadmio⁸⁶ (pseudohidruro), cuya forma química no se ha establecido con seguridad dado que el hidruro de cadmio es sólido en condiciones normales. Trabajos aún no publicados, indican también la generación desde este tipo de medios, de Tl e In, con las mismas reservas anteriormente apuntadas, sobre la estructura real del compuesto generado.

Existen muchos tipos de agentes reductores pero, desde que, en 1972, Braman y col.⁸⁷ introdujeron el tetrahidruroborato de sodio (III) (NaBH_4) es el reactivo de generación de hidruros más utilizado, ya que genera con éxito los HCV de As, Sb, Se, Bi, Te, Ge, Sn, Pb, In y Tl, y de manera casi instantánea, por lo que es el reactivo más utilizado y el que ha sido empleado a lo largo de esta Memoria. En el Anexo 1.6 se citan algunas formas de utilización de este compuesto, así como otros tipos de reductores inicialmente utilizados.

Anexo 1.6 Reductores empleados en GH

El NaBH_4 se puede utilizar en forma de pastillas⁸⁸, "slurry"⁸⁹, soportado en una columna rellena⁹⁰ o en disolución orgánica⁹¹. El manejo de este compuesto en forma de pastillas no es aconsejable, por la lentitud con que se homogeneiza la disolución muestra, lo que implica un desprendimiento irregular del hidruro⁹² y por tanto sólo es adecuado cuando posteriormente se realiza una recolección del hidruro.

El modo de empleo más común es en disolución acuosa, a pesar de que su estabilidad es escasa⁹³, motivo por el cual se recomienda su preparación en el momento de usarla. Un procedimiento que permite su estabilización sobre un largo periodo de tiempo (unos 15 días), consiste en disolver el NaBH_4 en medio ligeramente básico (NaOH o KOH 0.1-1% (m/v))⁹⁴ y filtrar la disolución resultante para eliminar elementos metálicos de transición precipitados como hidróxidos, que son responsables de la descomposición catalítica del reactivo⁹⁵. Sin embargo el procedimiento presenta ciertos problemas a la hora de ajustar la acidez para la generación del volátil.

Anterior a la introducción del NaBH_4 fueron muchos los reactivos que se habían utilizado como agentes de reducción en la generación de hidruros, consistentes, en la mayoría de los casos, en la utilización de un ácido y un metal.

* Los primeros métodos hicieron uso de la reacción de Marsh, que consiste en la adición de cinc en granalla⁹⁶, pastilla⁹⁷ o polvo⁹⁸ a un medio ácido diluido (clorhídrico o sulfúrico). Esta reacción sirve únicamente para generar arsina y estibina. El tiempo necesario para completar la reacción es superior a 10 minutos, por lo que es necesario un sistema de recogida del hidruro. Otra posibilidad de empleo de cinc, consiste en utilizar una columna rellena de este reductor⁹⁹ a través de la cual se hace pasar la disolución ácida de muestra.

* Fernández y Manning¹⁰⁰ propusieron el siguiente medio de reacción: ácido clorhídrico diluido-yoduro potásico-cloruro de estaño (II) sobre el que se añade granalla de cinc, para generar los hidruros de arsénico, antimonio y selenio. El tiempo de reacción se reduce considerablemente y Tsujino y col.¹⁰¹ consideraron apropiado este sistema para la generación correcta de arsina a partir de As(V) .

* Pollock y West¹⁰² consideraron que la reducción con cinc no era suficientemente eficaz para generar estibina o seleniuro de hidrógeno, por lo que propusieron la adición de magnesio en polvo a un medio de generación compuesto por ácido clorhídrico diluido y cloruro de titanio (III). Este sistema permitió generar arsina, estibina, seleniuro de hidrógeno, bismutina y telururo de hidrógeno.

* Bode y Schulze¹⁰³ generaron hidruro de selenio a partir de especies inorgánicas de Se(IV) y Se(VI), con Cr(II) en HCl 6 N en caliente y en atmósfera inerte.

Posteriormente, se han propuesto otros agentes de generación basados en la estructura química del NaBH₄. Brown y col.¹⁰⁴ usaron trihidruro cianoborato (III) de sodio (NaBH₃CN) que evita la interferencia de iones metálicos reducibles a estado elemental, mediante la formación de cianocomplejos muy estables. Inconvenientes tales como: velocidad de generación lenta, por lo que es necesario un sistema de recogida del hidruro, desprendimiento de cianuro de hidrógeno (gas muy tóxico) y alto coste económico, han desestimado su empleo. También se ha utilizado una mezcla NaBH₄-NaB(Et)₄ para generar hidruros organometálicos, a partir de especies organometálicas de cadena orgánica más larga.

No cabe duda, que aunque el NaBH₄ sea el reactivo de generación de HCV más extendido también presenta algunos inconvenientes:

- a) Inestabilidad de las disoluciones acuosas y presencia de especies que pueden contaminar la disolución del analito, y por tanto aparecer fenómenos de interferencias.
- b) Obtención de un medio básico después de su adición a la disolución ácida.
- c) Posibilidad de reacciones laterales con otras especies de la disolución, haciendo la generación del hidruro buscado menos cuantitativa y favoreciendo algunas interferencias.
- d) Generación de gran cantidad de hidrógeno gas, que según la técnica de determinación, puede producir fenómenos indeseados, como ocurre, por ejemplo con ICP.

Para evitar estos problemas, Rigin¹⁰⁵ introduce un método electroquímico para la reducción y transformación de As y Sn en sus hidruros volátiles respectivos. Sin embargo, la célula electrolítica que él proponía tenía algunos inconvenientes. En la actualidad¹⁰⁶, se proponen nuevos diseños de células electrolíticas adaptadas a sistemas de inyección en flujo. Dicho sistema consta de una célula de flujo electrolítica de poli-tetrafluoroetileno (PTFE), donde se encuentran situados: el cátodo, en la parte superior, y un ánodo en la parte inferior. El cátodo es intercambiable, utilizando aquel que resulte ser más óptimo para el hidruro que se analice (Pt, Ag-Hg, carbón vítreo). El ánodo es siempre de platino. Ambos electrodos se encuentran separados por unas láminas, también de PTFE, entre las cuales hay una membrana de intercambio iónico a través de la cual pasa la disolución entre ambos electrodos produciéndose la generación del hidruro.

Otros autores desarrollan un dispositivo basado en la generación electroquímica de H_2 naciente.

Con esta misma filosofía de no emplear reactivos químicos apareció en 1990 un sistema de generación de arsina y sus derivados metilados, basado en procesos termoquímicos¹⁰⁷.

B) Variables instrumentales

El sistema de generación de volátiles y transporte hasta el instrumento de medida que se ha utilizado es muy sencillo, económico, de manejo cómodo, de fácil limpieza y diseñado en el laboratorio (figura 1.6).

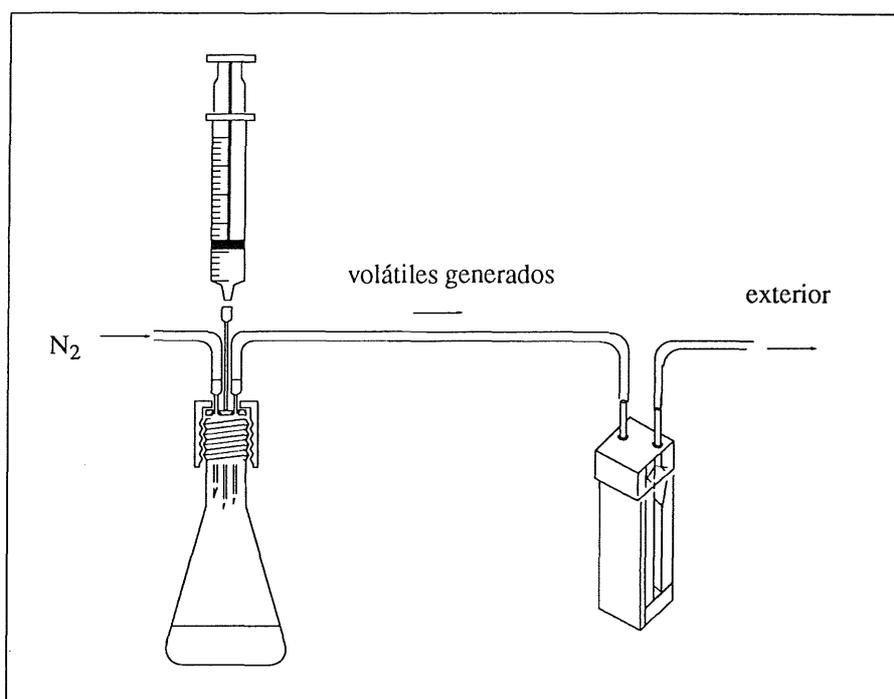


Figura 1.6. Sistema de generación en discontinuo.

Consiste en un recipiente de generación (generalmente matraz Erlenmeyer) construido de vidrio Pyrex con la parte superior del cuello roscado. El generador se cierra herméticamente por un tapón de plástico duro perforado en su parte superior que sujeta un séptum circular de silicona de 3 mm de espesor. Dicho séptum está atravesado por tres agujas, que poseen las siguientes funciones:

- Inyección de la disolución de agente reductor (NaBH_4).
- Dar paso al gas portador (nitrógeno) para que arrastre los volátiles formados hacia la cubeta. El caudal de nitrógeno es fijado de antemano mediante un caudalímetro de válvula de aguja.
- Permitir la salida del gas generado.

En el generador se coloca la disolución de analito en medio ácido y al inyectar la disolución de NaBH_4 se forma el hidruro correspondiente, que es transportado a la cubeta con ayuda del gas portador.

Aunque los recipientes de generación más utilizados hayan sido matraces Erlenmeyer de distintos tamaños, en alguna ocasión se han empleado otros tipos, que se muestran en la figura 1.7.

Lo más común a la hora de mezclar analito, medio ácido y NaBH_4 es, tal y como se ha descrito anteriormente, adicionar la disolución de agente reductor sobre la disolución ácida de analito. De hecho, la mayoría de las determinaciones se han realizado así, colocando la disolución ácida de analito en el generador e inyectando con una jeringa la disolución de NaBH_4 . Sin embargo, sobre todo cuando la cinética del proceso de reducción es lenta, se puede adicionar la disolución ácida sobre la muestra neutra o ligeramente básica que ya contiene el reductor¹⁰⁸. En ambos casos, se asegura la mezcla

homogénea y rápida de la muestra con el reductor, por la agitación producida por los gases generados, aunque la mezcla se puede favorecer mediante agitación magnética¹⁰⁹.

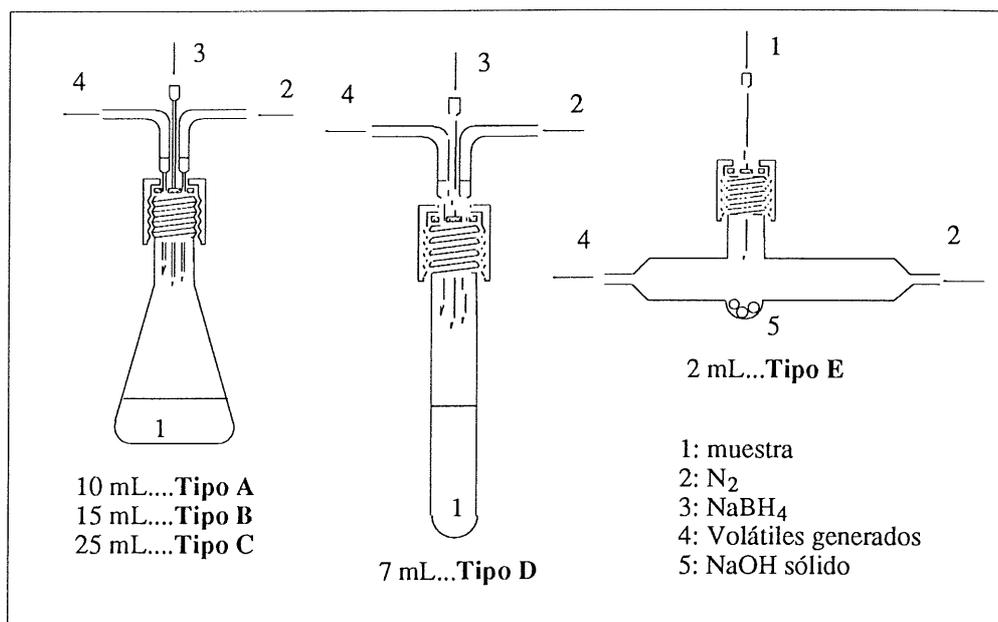


Figura 1.7. Tipos de generadores utilizados en discontinuo.

Todo el trabajo realizado ha dado lugar a métodos para la determinación de la mayoría de los elementos formadores de hidruros por EAMFG. Las figuras siguientes muestra las condiciones óptimas encontradas en cada caso, así como las características analíticas asociadas a los métodos y los espectros de absorción molecular (AM) correspondientes.

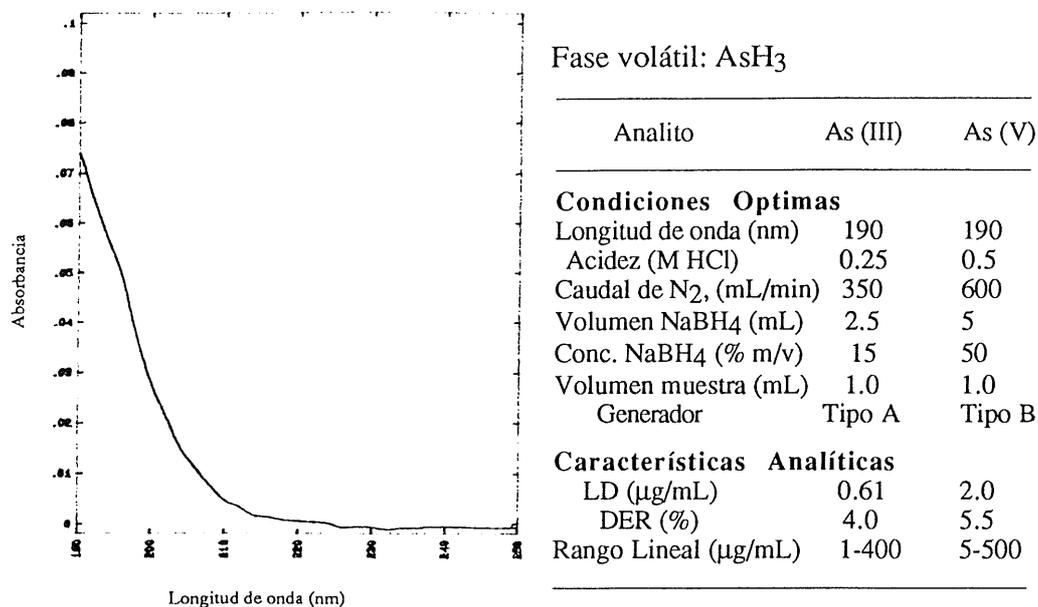


Figura 1.8. Espectro de AM del AsH₃, condiciones óptimas y características analíticas para la determinación individual de As(III) y As(V) en discontinuo.

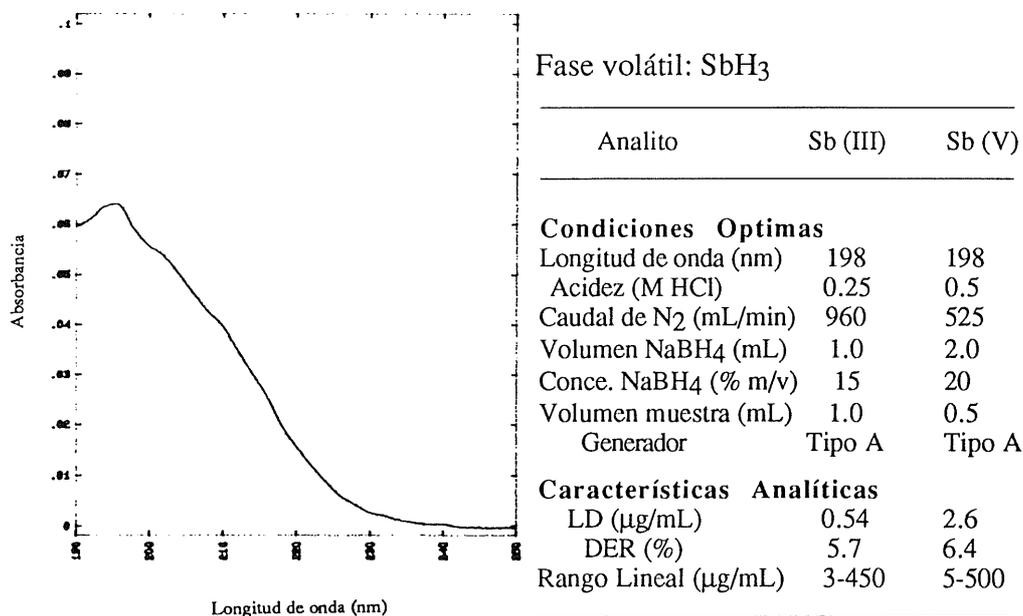
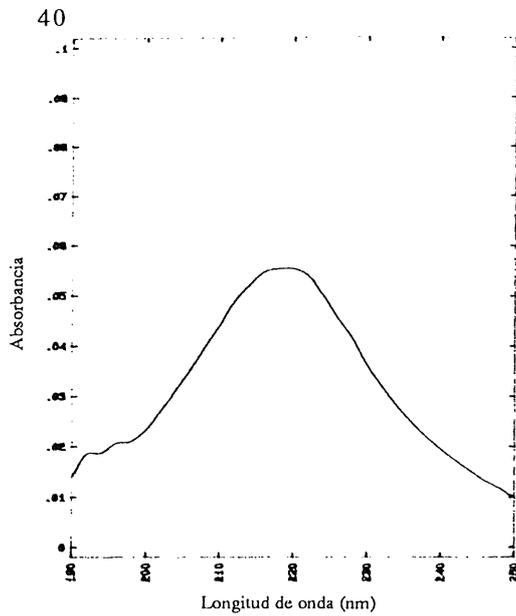


Figura 1.9. Espectro de AM del SbH₃, condiciones óptimas y características analíticas para la determinación individual de Sb(III) y Sb(V) en discontinuo.



Fase volátil: H₂Se

Analito	Se (IV)
---------	---------

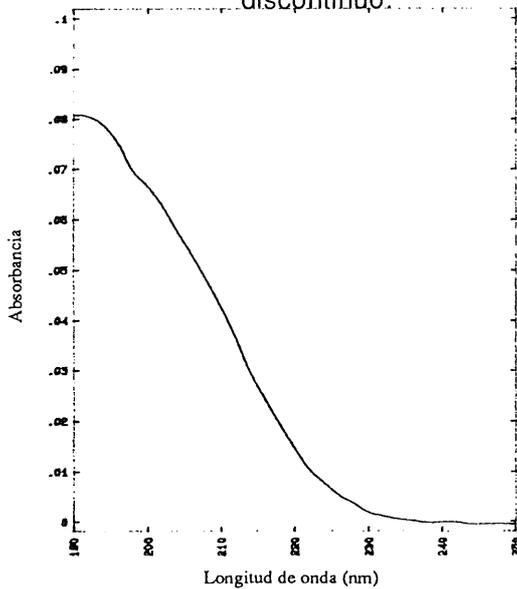
Condiciones Óptimas

Longitud de onda (nm)	220
Acidez (M HCl)	0.25
Caudal de N ₂ (mL/min)	525
Volumen NaBH ₄ (mL)	2.5
Conc. NaBH ₄ (% m/v)	7.5
Volumen muestra (mL)	2.0
Generador	Tipo B

Características Analíticas

LD (µg/mL)	2.3
DER (%)	6.7
Rango Lineal (µg/mL)	5-80

Figura 1.10. Espectro de AM del H₂Se, condiciones óptimas y características analíticas para la determinación individual de Se(IV) en discontinuo.



Fase volátil: H₄Sn

Analito	Sn (II)	Sb (IV)
---------	---------	---------

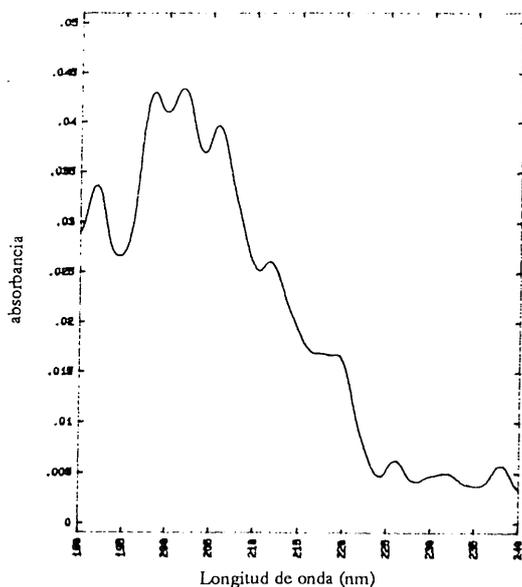
Condiciones Óptimas

Longitud de onda (nm)	194	194
Acidez (M)	0.6HNO ₃	0.6HCl
Caudal de N ₂ (mL/min)	535	535
Volumen NaBH ₄ (mL)	0.5	2
Conc. NaBH ₄ (% m/v)	15	20
Volumen muestra (mL)	0.25	0.1
Generador	Tipo A	Tipo A

Características Analíticas

LD (µg)	0.95	3.1
DER (%)	4.5	4.3
Rango Lineal (µg)	6.25-100	50-300

Figura 1.11. Espectro de AM del H₄Sn, condiciones óptimas y características analíticas para la determinación individual de Sn(II) y Sn(IV) en discontinuo.

Fase volátil: BiH₃

Analito	Bi (III)
---------	----------

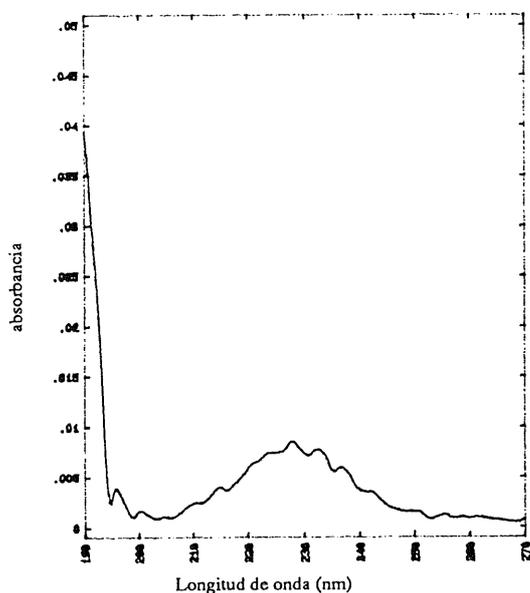
Condiciones Óptimas

Longitud de onda (nm)	204
Acidez (M HCl)	1.5
Caudal de N ₂ (mL/min)	1075
Volumen NaBH ₄ (mL)	0.5
Conc. NaBH ₄ (% m/v)	2.0
Volumen muestra (mL)	4.0
Generador	Tipo A

Características Analíticas

LD (μg)	0.03
DER (%)	2.5
Rango Lineal (μg/mL)	0.5-6

Figura 1.12. Espectro de AM del BiH₃, condiciones óptimas y características analíticas para la determinación individual de Bi(III) en discontinuo.

Fase volátil: H₂Te

Analito	Te (VI)*
---------	----------

Condiciones Óptimas

Longitud de onda (nm)	190, 240
Acidez (HCl 3M)	2 mL
Caudal de N ₂ (mL/min)	1175-1375
Volumen NaBH ₄ (mL)	0.3
Conc. NaBH ₄ (% m/v)	4.0
Volumen muestra (mL)	0.25
Generador	Tipo A
Tiempo de contacto (min)	3

Características Analíticas

LD (μg)	1.3
DER (%)	7.1
Rango Lineal (μg)	6-75

* Adición del ácido sobre la disolución de analito (medio básico) y NaBH₄.

Figura 1.13. Espectro de AM del H₂Te, condiciones óptimas y características analíticas para la determinación individual de Te(VI) en discontinuo.

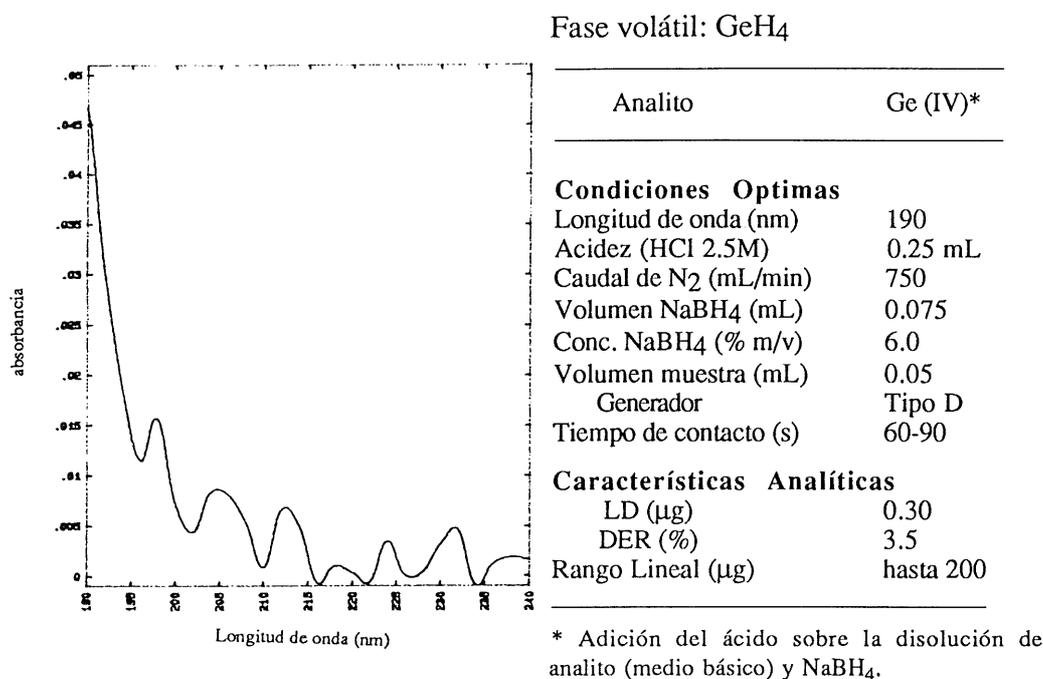


Figura 1.14. Espectro de AM del GeH₄, condiciones óptimas y características analíticas para la determinación individual de Ge(IV) en discontinuo.

Además del gran número de determinaciones individuales llevadas a cabo, se han desarrollado otros trabajos siguiendo una metodología similar, para evaluar con objetividad las posibilidades analíticas del método y de la técnica. En este sentido se ha realizado un estudio exhaustivo de interferencias y algún trabajo de determinaciones simultáneas y especiación.

Como posibles **interferencias** se han estudiado 36 especies iónicas inorgánicas diferentes. Según el efecto que producen se pueden clasificar en: a) no interfieren; b) interfieren antes de la generación; c) interfieren durante la generación y d) interfieren después de la generación (o sea, en fase gas).

Las especies que interfieren antes o durante la generación (son interferencias en fase líquida) son fundamentalmente los elementos de transición y son los que mayor interferencia producen. Esto mismo ocurre en cualquier técnica analítica acoplada a GH.

Los elementos que forman hidruros interfieren, en la mayoría de los casos, de forma positiva y linealmente con la concentración. Estos resultados permiten llevar a cabo determinaciones simultáneas de estos analitos.

Respecto a **determinaciones simultáneas**, se han resuelto mezclas binarias de As-Sb, As-Se y Sb-Se, así como de Se-Bi. De la resolución de las mezclas binarias se puede deducir que cuando el solapamiento espectral es grande, los mejores resultados se obtienen con métodos multi-longitud de onda, mientras que si es pequeño es conveniente utilizar métodos de dos longitudes de onda.

Por último, se ha realizado un estudio de **especiación** de arsénico, determinando simultáneamente As(III) y As(V) en una muestra de vidrio, en base a la diferencia de cinética de volatilización de ambos hidruros.

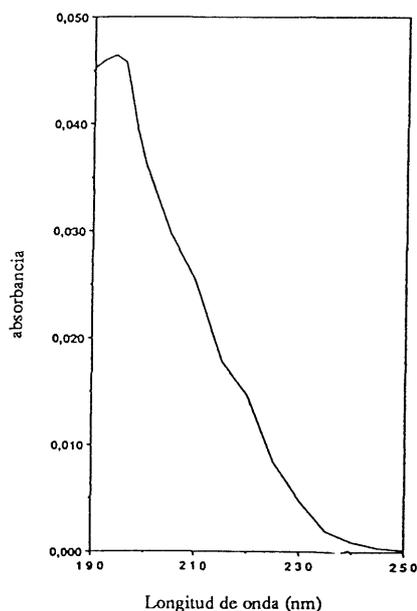
1.3.2 AMONIACO

Como se ha comentado, desde los comienzos de la EAMFG las especies nitrogenadas han sido estudiadas en profundidad por distintos autores. Así, se han determinado NO_3^- , CN^- y NH_4^+ por formación de NH_3 o NO_3^- por formación de NO o NOCl (ver tabla 1.7).

Haciendo uso del sistema de generación y determinación comentado en el apartado anterior y que se ha utilizado para generación de HCV, se ha abordado en nuestro grupo de investigación también la determinación del ion NH_4^+ por formación de amoníaco. El esquema general es el mismo, uso de

un recipiente de generación, arrastre del volátil por un gas portador y transporte a la cubeta de flujo situada en el espectrofotómetro.

El amoniaco se forma simplemente por alcalinización de la disolución de amonio. Dicha alcalinización se realizó, en un principio, utilizando hidróxido sódico en disolución, aunque posteriormente fue sustituido por el reactivo sólido, lo que permitió mejorar las características analíticas del método, tal como queda de manifiesto en la figura 1.15.



Fase volátil: NH_3

NaOH	disolución	sólido
Analito	NH_4^+	NH_4^+

Condiciones Óptimas

Longitud de onda (nm)	194	194
NaOH	3 mL 16M	0.4 g
Caudal de N_2 (mL/min)	1700	1200
Volumen muestra (mL)	0.1	0.1
Generador	Tipo A	Tipo E
Tiempo retención (min)	1.5	3

Características Analíticas

LD (μg)	-	0.2
DER (%)	8	3
Pendiente recta ($1/\mu\text{g}$)	$3.55 \cdot 10^{-4}$	$3.63 \cdot 10^{-3}$
Area/altura	5.5	0.3

Figura 1.15. Espectro de AM del NH_3 , condiciones óptimas y características analíticas para la determinación individual de NH_4^+ en discontinuo.

En la tabla 1.8 se resumen los trabajos de investigación realizados sobre EAMFG (forma discontinua) en el Departamento de Química de la UR, hasta

el comienzo de la presente Tesis, tanto en lo que se refiere a determinaciones individuales como simultáneas.

Tabla 1.8. Estudios realizados en La Universidad de La Rioja por EAMFG.

Analito	Volátil	Longitud de onda (nm)	LD	Referencia
As (III)	AsH ₃	190	0.5 µg	110
As (V)	AsH ₃	190	3.5 µg	110
Sb (III)	SbH ₃	198	0.54 µg/mL	111
Sb (V)	SbH ₃	198	2.6 µg/mL	112
Se (IV)	H ₂ Se	220	1.8 µg	113
Sn (II)	H ₄ Sn	194	0.95 µg	114
Sn (IV)	H ₄ Sn	194	2.9 µg	114
Bi (III)	BiH ₃	204	0.03 µg	115
Te (VI)	H ₂ Te	190 y 242	1.3 µg	116
Ge (IV)	GeH ₄	190	0.3 µg	117
NH ₄ ⁺	NH ₃	194	0.2 µg	118
As(III) + As(V)	-	-	-	110
Bi +Se	-	-	-	115
Mezclas binarias As/Sb/Se	-	-	-	119

1.4. NUEVAS APORTACIONES A LA EAMFG EN DISCONTINUO. COMPUESTOS DE AZUFRE I. DETERMINACION DE SULFURO.

Se propone un método para la determinación de sulfuro por EAMFG, previa transformación del sulfuro en sulfuro de hidrógeno. Se utiliza un procedimiento en discontinuo, y se mide la absorbancia del volátil a 196 nm, que es donde presenta su máximo.

El método presenta un rango de respuesta lineal desde 4 a 550 μg de sulfuro, con una DER del 2.2%. Se hace un estudio de posibles interferencias, y finalmente se hace una aplicación real sobre agua.

Siguiendo con la misma línea de investigación, se ha decidido abordar la determinación de especies de azufre por EAMFG utilizando un sistema similar al empleado con elementos formadores de hidruros o amonio. En principio las especies cuyo estudio se ha abordado son aquellas que se pueden transformar fácilmente en una fase volátil, en concreto sulfuros y sulfitos, por formación de H_2S y SO_2 respectivamente. El número de parámetros que afecta a la generación de estos compuestos es menor que los necesarios para formar HCV, ya que simplemente un medio ácido adecuado es suficiente y no necesitan de agentes reductores. Sin embargo, a la hora de la experimentación surge la necesidad de estudiar otros parámetros adicionales que en un principio no se habían contemplado.

1.4.1. INTRODUCCION

Desde el punto de vista de los métodos ópticos de análisis instrumental, en la bibliografía se pueden encontrar referencias sobre la utilización esporádica de algunos procedimientos basados en el empleo de técnicas poco frecuentes, como la emisión molecular en cavidad¹²⁰ o la espectrometría fotoacústica¹²¹, aunque también se han propuesto determinaciones indirectas basadas en técnicas más fácilmente accesibles, como la fluorescencia molecular¹²². Sin embargo, la mayoría de los trabajos de determinación de sulfuros, en este campo de la Química Analítica, utilizan la espectrometría de absorción molecular UV-visible. En el anexo 1.7 se resumen los procedimientos más utilizados para ello.

Anexo 1.7. Métodos de determinación de sulfuro.

La amplia variedad de métodos utilizados para determinación de sulfuro, que utilizan la EAM-UV-visible se pueden clasificar en:

a) **Directos**, en los que se realiza la determinación del anión a partir de sus propiedades espectroscópicas intrínsecas. Dado que el sulfuro, en fase líquida, sólo absorbe en la zona UV del espectro (entre 190 y 220 nm) y está, por tanto, muy interferido por otras especies, este tipo de métodos sólo se han utilizado en combinación con una técnica previa de separación, normalmente cromatografía líquida, relegando a la EAM a una simple técnica de detección.

También se pueden considerar en este apartado métodos basados en la generación del H_2S y medida del volátil por EAM; este procedimiento apenas se ha utilizado y en las pocas referencias bibliográficas existentes se habla de que es un método lento y de baja sensibilidad. Un ejemplo de ello se puede ver en el trabajo de Bychkova¹²³ que utiliza la absorción molecular de dicho compuesto para la determinación de azufre en muestras geológicas; el autor obtiene un límite de cuantificación de 0.1 mg/g.

b) **Indirectos**, en los que el anión se ve involucrado en una reacción química en la que participa algún compuesto con buenas propiedades espectrofotométricas. A partir de la absorbancia de dicho compuesto se obtiene la concentración del analito en la muestra. Dentro de los métodos indirectos, se puede hacer una clasificación en primarios y secundarios.

Métodos Indirectos Primarios. Se incluye dentro de estos a aquellos métodos en los que el analito (sulfuro) forma parte de la especie química que absorbe la radiación UV-visible. Para la puesta a punto de estos métodos se utilizan como base las características reductoras del ion sulfuro, que han dado lugar a los métodos indirectos más conocidos y usados en espectrometría de absorción molecular, para su determinación. Uno de los más populares en este grupo, es la formación de azul de metileno¹²⁴⁻¹²⁸. Se ha propuesto también la formación del azul de etileno, con una reacción similar¹²⁹. Además del método del azul de metileno, existen otros métodos espectrofotométricos basados en las propiedades reductoras del ion sulfuro sobre cationes¹³⁰ o iodato.

Métodos Indirectos Secundarios. El anión provoca algún tipo de reacción química sobre algún complejo o especie espectrofotométricamente activa, produciendo alguna modificación de sus propiedades ópticas. Dentro de este grupo se pueden encuadrar algunos métodos ocasionalmente empleados para sulfuro y que se basan en

buenas propiedades de agente precipitante sobre especies catiónicas; estas reacciones permiten la determinación del anión en base a: A) la pérdida de absorbancia de un complejo o un par iónico¹³¹, o B) el incremento de absorbancia de un reactivo¹³²⁻¹³³.

Resulta difícil definir un comportamiento analítico general, pero en términos globales, con estos procedimientos es posible determinar concentraciones del analito con una sensibilidad relativamente buena (entre 1 y 0.1 mg/L).

Un denominador común de muchos de los procedimientos indirectos mencionados, es la necesidad de llevar a cabo una preconcentración o una separación previa del analito. En la mayoría de los casos, estas separaciones se realizan transformando el sulfuro en H_2S , que es transportado hasta la disolución que contiene la especie sobre la que ejercerá su acción precipitante o reductora.

Como se puede desprender de ello, las posibilidades espectrofotométricas intrínsecas que tiene el H_2S apenas si se han desarrollado con éxito. La finalidad del estudio ahora presentado¹³⁴ es mejorar estas posibilidades de determinación del sulfuro, utilizando para ello un espectrofotómetro de absorción molecular UV-visible con sistema de detección de fotodiodos. En lo que se refiere a la generación del sulfuro de hidrógeno, se ha realizado un estudio completo de los diferentes parámetros que influyen en la misma y se han establecido las características analíticas del método (rango de linealidad, reproducibilidad y límite de detección), aplicándose a la determinación de sulfuros en "aguas sulfurosas". Finalmente se establecen otras posibles alternativas operacionales que hacen uso de estas propiedades de absorción.

1.4.2. APARATOS Y REACTIVOS. PROCEDIMIENTO.

A) Aparatos

EQUIPAMIENTO BASICO, que consta de:

.-Espectrofotómetro de Absorción Molecular UV-VIS HP 8451 A, con detector de fotodiodos, que lleva incorporado un microprocesador HP 85, y los siguientes periféricos:

- Consola HP 98155 A
- Impresora HP Think Jet
- Unidad de disco HP 9121
- Plotter HP 7475 A

Célula de cuarzo de flujo continuo, de 1 cm de paso de luz (Hellma 174 QS).

B) Reactivos

Disolución patrón de sulfuro preparada por disolución de 0.75 g de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua y posterior valoración con ferricianuro (ver anexo 1.8). Tanto ésta como las más diluidas se preparan cada día.

Disoluciones de tetrahidruoborato de sodio (III) (NaBH_4) obtenidas por disolución del reactivo sólido en agua bidestilada. Estas disoluciones se prepararon inmediatamente antes de ser utilizadas.

Acidos concentrados:

- .- Acido perclórico concentrado (70%, 1.67 g/mL)
- .- Acido nítrico concentrado (65%, 1.40 g/mL)
- .- Acido sulfúrico concentrado (96%, 1.84 g/mL)
- .- Acido clorhídrico concentrado (35%, 1.18 g/mL)

En todos los casos, las disoluciones de menor concentración fueron preparadas por dilución de estas con agua bidestilada en el momento de ser utilizadas.

Anexo 1.8. Valoración de sulfuro con ferricianuro

Debido a que no existe un patrón primario comercial para sulfuros, es necesario preparar una disolución de concentración aproximada y estandarizarla mediante una valoración.

Se han probado los distintos métodos disponibles en la bibliografía, seleccionando el del ferricianuro al ser éste con el que se han obtenido los resultados más reproducibles.

El ferricianuro oxida cuantitativamente el sulfuro a azufre en pH=9 (fijado con disolución amortiguadora de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) según la reacción:



En presencia de SO_3^{2-} , éstos son precipitados previamente como BaSO_3 eliminándose la interferencia que originan. Los $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ no reaccionan.

Para la detección del punto final de la valoración se utiliza el indicador redox, dimetilgloximato de Fe (II).

C) PROCEDIMIENTO

El sulfuro de hidrógeno se genera utilizando un sistema simple ya descrito (ver figura 1.6). De los diferentes recipientes de generación utilizados, los mejores resultados se obtienen con un erlenmeyer de 15 mL, que corresponde al generador tipo B (figura 1.7).

El espectro de absorción molecular en fase gas del sulfuro de hidrógeno (figura 1.16) ha sido obtenido programando el espectrofotómetro con una secuencia BASIC adecuada (programa 1, apéndice I), que realiza barridos espectrales entre 190 y 240 nm con una frecuencia de 0.2 s, durante un tiempo total de 10 s. Como se ve el compuesto presenta un máximo de absorción a 196 nm.

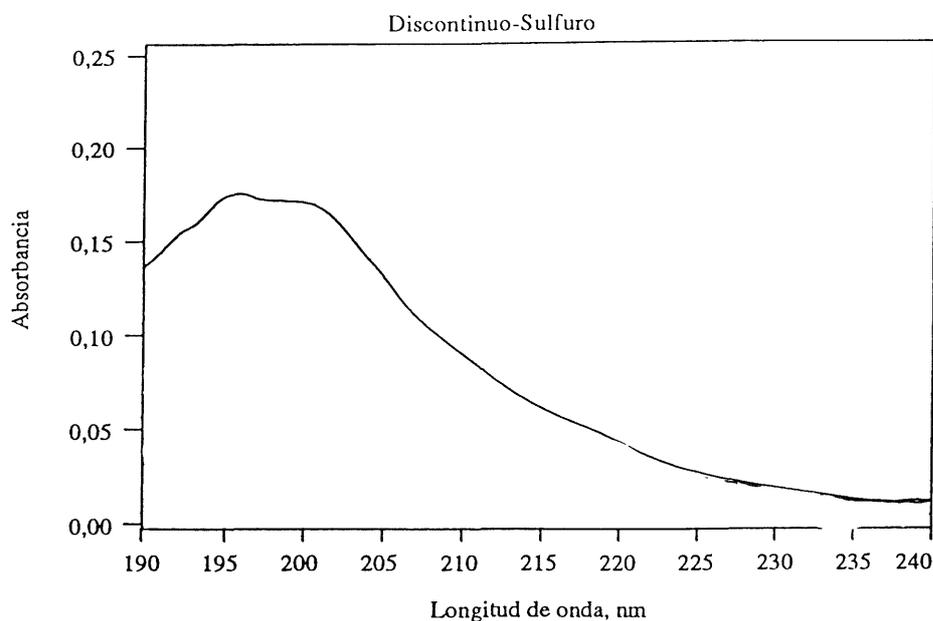


Figura 1.16. Espectro de AM del H₂S.

Una vez obtenida la longitud de onda de máxima absorbancia, se ha utilizado, durante todo el procedimiento operativo del estudio de optimización, un segundo programa BASIC (programa 2, apéndice I) con el que se obtienen las señales transitorias del volátil (registros Abs vs tiempo). La altura y el área de estos registros han sido utilizados inicialmente como parámetros de cuantificación; posteriormente se ha desestimado el empleo del área por presentar peores valores de precisión.

El procedimiento operativo finalmente utilizado es el siguiente:

En el matraz de generación (erlenmeyer de 15 mL) se coloca 1 mL de muestra (que contenga de 4 a 550 μg de sulfuro) y 0.1 mL de NaBH₄ (8% m/v). A continuación se cierra el erlenmeyer, de forma que quede conectado por un lado a la entrada de nitrógeno, y por otro a la cubeta. Se hace pasar nitrógeno (gas portador) y se realiza una medida de referencia. Seguidamente, se inyectan 0.5 mL de ácido perclórico concentrado con una jeringa, midiéndose en el espectrofotómetro la absorbancia del sulfuro de

hidrógeno formado. En función del programa de medida se obtendrán registros de absorbancia frente a tiempo (λ fija), o espectros de absorción molecular en función del tiempo.

1.4.3. ENSAYOS PREVIOS

Quizás, el inconveniente más significativo de esta determinación se deriva de la lentitud de la generación del H_2S . Esto se puede comprobar si después de realizar la generación del volátil (y obtener la señal transitoria), se cierra el paso de gas portador durante un tiempo, y transcurrido ese tiempo se abre de nuevo. En estas condiciones, se obtiene una segunda señal transitoria, de menor intensidad que la primera, pero cualitativamente similar. Estos resultados dejan patente que la generación del H_2S no es tan inmediata como cabría esperar y que una metodología basada en la generación y transporte simultáneo, tal como se realiza en el caso de los hidruros, no es la más adecuada. Para mejorar la señal y, por tanto, la cuantitividad del proceso se han planteado dos alternativas :

1) Someter al volátil a una preconcentración en el propio generador durante un determinado tiempo (**tiempo de volatilización**) simultáneo al proceso de generación; el proceso se favorece si la fase líquida se somete a agitación durante ese tiempo. Para ello se adiciona sobre el generador la disolución de sulfuros y un núcleo de agitación, se cierra el sistema, se inyecta la disolución de ácido perclórico y se deja que la generación se desarrolle durante un tiempo. Tras ese tiempo, se para la agitación y se arrastra el volátil con nitrógeno hacia el compartimento de muestra.

Como era de esperar, al aumentar el tiempo de volatilización, aumenta la señal, aunque se comprueba que la generación sigue sin ser total, incluso con nueve minutos de retención, tal y como se observa en la figura 1.17. Se han realizado pruebas utilizando recipientes de mayor volumen e incluso

sometiendo a la disolución a un calentamiento durante la retención. En ninguno de estos casos se consigue mejorar la señal.

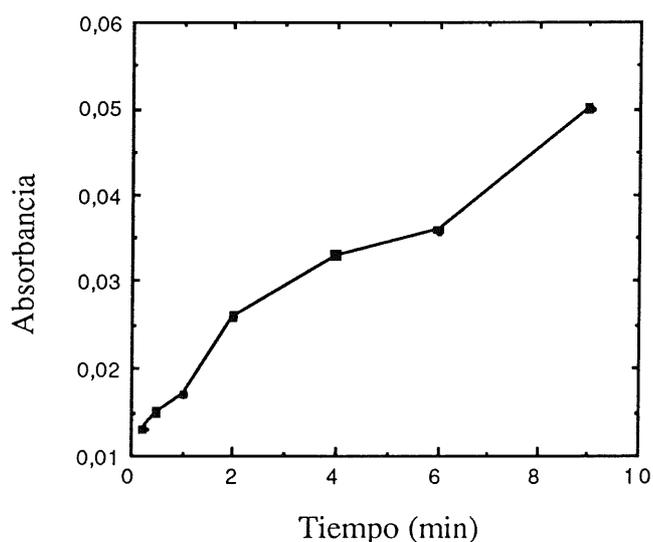


Figura 1.17. Variación de la absorbancia con el tiempo de volatilización.

2) Añadir al recipiente de generación una sustancia que, en medio ácido, forme un gas *in situ*, que actúe como **gas portador interno**. De esta forma se conseguiría un proceso de generación y transporte cuantitativo, rápido y reproducible. La primera sustancia ensayada ha sido NaHCO_3 , por su sencillez y bajo costo. Realizando la generación del sulfuro de hidrógeno en presencia de diferentes concentraciones de NaHCO_3 no se han obtenido resultados satisfactorios. Empleando NaHCO_3 sólido, los valores de absorbancia han sido satisfactorios, aunque muy irreproducibles, por lo que se ha desestimado su utilización.

Otro compuesto que ha sido ensayado es el tetrahidruro borato de sodio (III), compuesto que en medio ácido desprende gran cantidad de hidrógeno y que no interfiere a las longitudes de onda de trabajo. Su carácter reductor no

presenta problema, en este caso, ya que el azufre se encuentra en su menor estado de oxidación. El inconveniente deriva de su relativamente alto costo. Con este reactivo se han conseguido los resultados buscados, por lo que se ha decidido su utilización para el resto del estudio.

1.4.4. OPTIMIZACION DE PARAMETROS

Establecido el uso de NaBH_4 como agente favorecedor de la generación de sulfuro de hidrógeno, los parámetros a optimizar son: volumen y concentración de NaBH_4 ; volumen de muestra; tipo, concentración y volumen de ácido y caudal de gas portador (nitrógeno).

A) Volumen y concentración de NaBH_4

La optimización del volumen y concentración de NaBH_4 se ha realizado de forma conjunta. La figura 1.18 muestra una representación tridimensional de la variación de la altura de pico frente a la concentración y al volumen de disolución de NaBH_4 . Se ha observado que, a medida que disminuye el volumen y la concentración se obtienen peores registros, atribuible a una generación más lenta del volátil; por el contrario al aumentar el volumen y/o la concentración de NaBH_4 la cantidad de H_2 formado es mayor con lo que el H_2S se diluye, disminuyendo la señal. Además, volúmenes y/o concentraciones altos producen una reacción de generación excesivamente violenta observándose un ensuciamiento de la cubeta, como ha sido observado para otros volátiles¹¹¹, que invalidan por completo la medida. Los mejores resultados se obtienen al utilizar 0.1 mL y 8% de concentración.

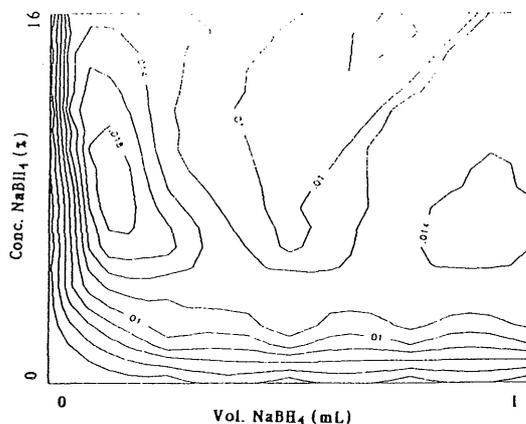


Figura 1.18. Optimización simultánea de la concentración y volumen de NaBH_4

B) Volumen de muestra

Se puede suponer, en principio, que un mayor volumen de disolución de muestra, para una misma cantidad total de sulfuro, puede conducir a una reacción más lenta y por lo tanto, a una pérdida de absorbancia. Por otro lado, una disminución del volumen, mejoraría el proceso de generación pero disminuiría significativamente la sensibilidad de la determinación, expresada ésta en términos de absorptividad específica (relación absorbancia/concentración). Para comprobar estas hipótesis, y tomando como parámetros fijos concentración y volumen de NaBH_4 (0.1 mL al 8%), se han realizado dos series de ensayos variando el volumen de muestra en el rango 0.25-3 mL, en el primero, y 0.25-0.05 mL, en el segundo, manteniendo fijos el resto de los parámetros.

En la figura 1.19 se puede observar la variación de la absorbancia y de la sensibilidad con el volumen de muestra. Aunque con volúmenes inferiores a 0.25 mL se observan mayores alturas de pico y una forma correcta del registro, la sensibilidad del método (expresada como relación Absorbancia/Concentración) es peor, siendo ésta óptima para un volumen de 1 mL. En estas condiciones (1 mL de muestra), los registros siguen siendo

analíticamente útiles, por lo que se ha considerado como volumen de muestra óptimo.

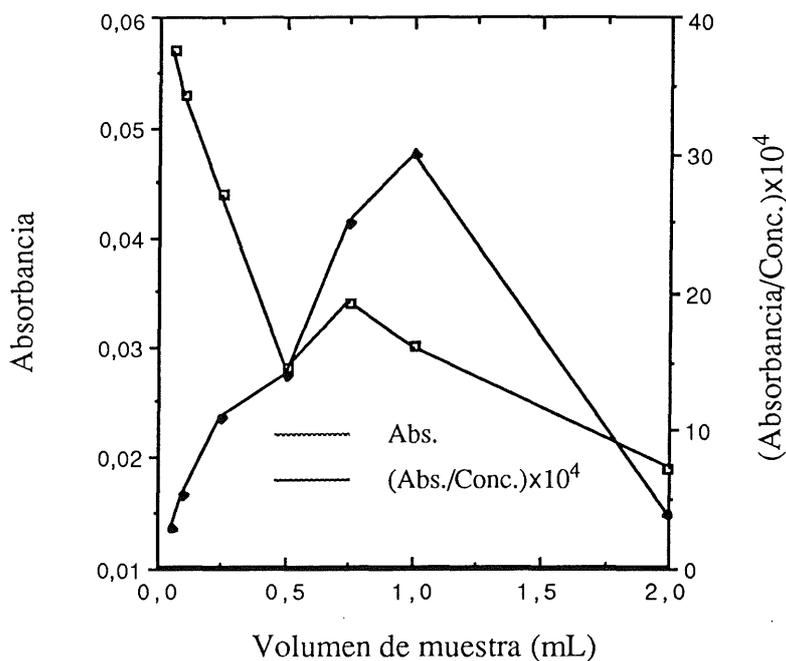


Figura 1.19. Variación de absorbancia y sensibilidad (Abs/Conc) con el volumen de muestra.

C) Acidez

En trabajos anteriores de determinación de hidruros se ha indicado que al emplear ácidos minerales en bajas concentraciones (inferiores a 3 M) como medio de generación, no aparecen señales significativas de blanco. Estas conclusiones no se pueden extrapolar al caso del H₂S, ya que para su correcta generación es necesario emplear medios ácidos de mayor concentración. En la figura 1.20, se muestran los registros obtenidos al aplicar el procedimiento de generación sobre disoluciones de blanco (en ausencia de sulfuros) con

distintos tipos de ácido, todos ellos concentrados. De los ácidos ensayados, sólo el perclórico no produce señal analítica apreciable, siendo éste el ácido elegido. Se ha estudiado el efecto de diferentes concentraciones y volúmenes de este ácido sobre la absorbancia del sulfuro de hidrógeno, observándose el siguiente comportamiento:

- Concentraciones comprendidas entre 4 y 9 M no producen variación en el valor de absorbancia, mientras que el ácido concentrado produce una señal un 25% superior.

- Volúmenes comprendidos entre 0.5 y 4 mL no afectan significativamente a la señal.

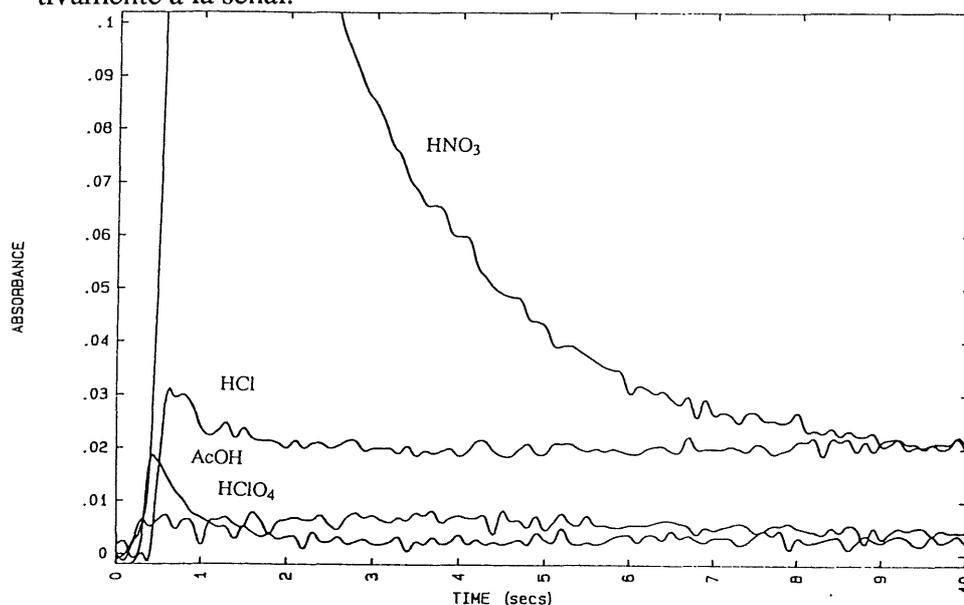


Figura 1.20. Efecto de diferentes ácidos en la señal de blanco.

D) Caudal de gas portador

Al contrario que ocurre en la determinación de otras especies por esta técnica, el caudal de gas portador (nitrógeno) no parece influir drásticamente

ni sobre valores de altura de pico, ni sobre la forma del registro (área de pico), aunque sí que se obtiene un rango óptimo de caudales (entre 750-1100 mL/min) (figura 1.21), justificable en términos similares a los utilizados para explicar el efecto del H₂ sobre la señal analítica.

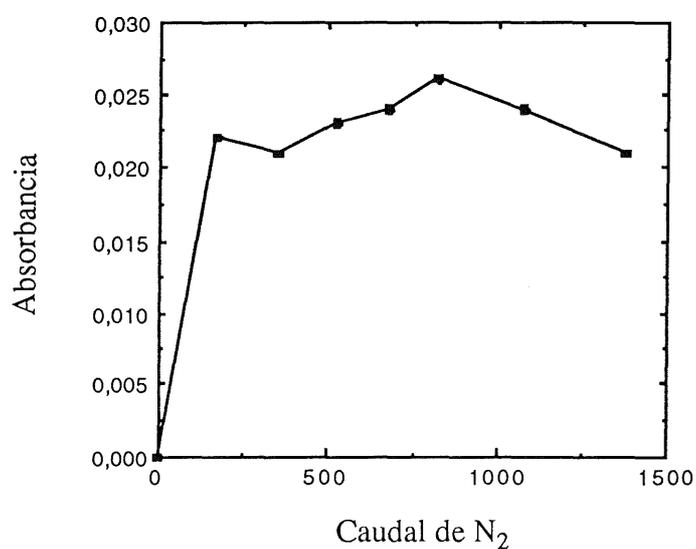


Figura 1.21. Variación de la absorbancia con el caudal de N₂.

Como conclusión al estudio de optimización, la tabla 1.9 recoge las mejores condiciones para la generación y determinación del sulfuro de hidrógeno por EAMFG¹³⁴.

Tabla 1.9. Condiciones óptimas de generación de H₂S

Long. onda.....	196 nm
Conc. NaBH ₄	8% (m/v)
Vol. NaBH ₄	0.1 mL
Vol. muestra.....	1 mL
Acidez.....	HClO ₄ -c

Caudal N ₂825 mL/min
Generador..... Erlenmeyer 15 mL

1.4.5. CARACTERISITICAS ANALITICAS.

Empleando las condiciones óptimas de generación se ha realizado un estudio de reproducibilidad del método. Para ello se toman alícuotas de la disolución de sulfuros de 1 mL (conteniendo 10 µg) y se someten al procedimiento general de análisis. La desviación estándar relativa (DER) obtenida (n=8) es del 2.2% trabajando en altura de pico y del 8.4% en área de pico, resultado que justifica sobradamente la recomendación de utilizar la altura de pico como parámetro de cuantificación.

Así mismo, sometiendo al procedimiento general a disoluciones de sulfuro de distinta concentración se ha realizado el correspondiente estudio de calibración. La ecuación de la recta de calibrado, obtenida por el método de mínimos cuadrados es:

$$Y = 1.26 \times 10^{-3} X + 6.65 \times 10^{-3}$$

donde X= µg de sulfuro e Y= altura de pico, con un coeficiente de correlación de 0.9998, lo que permite indicar que el método descrito presenta un rango de respuesta lineal de 4.0 a 550 µg de sulfuro, que traducido a concentraciones equivale a un rango de 4 a 550 µg/mL.

A partir de la pendiente de la recta de calibrado, se puede calcular el límite de detección (LD), definido como 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. Para los resultados obtenidos, el LD es de 1.0 µg/mL.

En la tabla 1.10 se resumen las características analíticas del método.

Tabla 1.10. Características analíticas en la determinación de sulfuros por EAMFG.

LD.....	1 µg/mL	
DER.....	2.2 %	
Rango lineal.....	4.0-550 µg	
Recta calibrado.....	$y=1.26 \cdot 10^{-3} + 6.65 \cdot 10^{-3} x$	$r=0.9998$

1.4.6. INTERFERENCIAS

Se ha hecho un estudio del efecto de otras especies de azufre sobre la señal del sulfuro de hidrógeno. Las especies escogidas fueron las más estables termodinámicamente, que son las que presumiblemente se encontrarán acompañando al sulfuro en muestras reales. En las condiciones de generación y determinación, se obtienen los siguientes resultados:

* Sulfatos y tiocianatos no interfieren al menos hasta relaciones de 1000/1, no habiéndose ensayado mayores.

* Tiosulfatos no interfieren hasta relaciones 500/1, observándose una leve interferencia positiva al aumentar la relación. Así, en relación 1000/1 provocan una interferencia cuantificable en un 20%.

* Sulfitos no producen interferencia para proporciones 10/1, aunque a partir de esta provocan un incremento en la señal analítica que, por ejemplo, en relación 50/1 es de un 500%. Esta interferencia es atribuible a la posible reducción del sulfito a sulfuro y posterior generación del volátil, o a la formación de SO₂ directamente.

* Persulfatos interfieren negativamente de forma muy severa (en proporciones 1/1 es casi del 10%). Esta interferencia es atribuible a las características oxidantes del compuesto, que pasan el S= a S.

La única especie que interfiere seriamente es el persulfato, que tampoco suele acompañar al sulfuro en muestras reales, como se puede desprender del propio mecanismo de la interferencia. El método, por tanto, es adecuado para la determinación de sulfuro en muestras reales.

1.4.7. APLICACION

Para comprobar las posibilidades analíticas reales del método se ha realizado la determinación del anión en muestras de "aguas sulfurosas". Se han seleccionado las muestras procedentes de varias fuentes situadas en la Comunidad Autónoma de La Rioja¹³⁵, cuya importancia radica en su aplicación terapéutica.

A la hora de tomar la muestra se detectó organolépticamente la presencia de sulfuro de hidrógeno en las proximidades de las citadas fuentes. Comprobado el valor de pH de las mismas (pH=5), se ha considerado necesario proteger dichas muestras, de forma conveniente, desde el punto de muestreo hasta el laboratorio, para evitar pérdida del analito por volatilización del H₂S. Para ello se adicionan 8 mL de NaOH 2.5 M sobre el recipiente en el que se va a realizar la toma (150 mL). Con objeto de comprobar hasta que punto es necesaria la adición de este reactivo, la toma de muestras se realiza por duplicado, de forma que una de ellas no contiene NaOH. Se comprueba

que a las dos horas de la toma de muestra la pérdida de señal, como promedio, es de un 35%, y a la cuatro horas del 53%.

Considerando las características químicas de la muestra, no se estima necesario realizar ningún tratamiento previo de la misma, por lo que son sometidas directamente al procedimiento general de análisis, según las condiciones óptimas encontradas. Los resultados obtenidos por EAMFG se comparan con los obtenidos por el método colorimétrico del azul de metileno. Por ambos métodos se obtienen resultados sensiblemente similares. (Tabla 1.11).

Tabla 1.11. Resultados obtenidos en la determinación de "aguas sulfurosas".

Muestra	Azul de metileno ($\mu\text{g/mL}$)	EAMFG ($\mu\text{g/mL}$)
1	13	11
2	6	6
3	11	10

Se ha estudiado también el efecto de la matriz de agua sobre la señal. Para lo cual se adiciona una concentración de sulfuros conocida sobre una de las muestras de agua, observándose una recuperación del sulfuro añadido del 95%. Este resultado no es inesperado, ya que es posible la formación de H_2S a partir de precipitados (sulfuros insolubles que se pueden formar con especies catiónicas presentes en la muestra). Estos estudio permiten, de alguna manera, completar el estudio de interferencias indicado anteriormente.

1.4.8. ENSAYOS POSTERIORES

El método puesto a punto permite la determinación de sulfuros en cantidades comprendidas entre 4.0 y 550 μg . Este rango de respuesta es suficiente para poder aplicarlo a muchos tipos de muestras, como son muestras de minerales, aguas contaminadas o muestras de aire. En este contexto, la determinación de sulfuros en minerales es complicada, ya que hay muy pocos procedimientos de ataque, para este tipo de muestras, que no supongan una pérdida total o parcial del analito: los ataques por vía húmeda, provocarían la volatilización del mismo como sulfuro de hidrógeno, mientras que las disgregaciones oxidativas provocarían su transformación en sulfato. Con el doble objeto de, por un lado, evitar pérdidas del analito durante la disolución, y, por otro, de simplificar al máximo el tratamiento de la muestra, se han hecho varios ensayos dirigidos a intentar la generación del sulfuro de hidrógeno desde muestras sólidas. Es importante recalcar, que el objetivo de esta primera serie de pruebas es simplemente cualitativo y busca tan sólo comprobar si es posible realizar la determinación, y no el optimizar el método para ello.

Además de los ensayos sobre sólidos, se han realizado igualmente una segunda serie de pruebas, cuya finalidad es conseguir un aumento de sensibilidad (y por tanto su aplicación sobre muestras con trazas de sulfuros) sin que ello suponga modificar sustancialmente la metodología ya establecida.

A) Generación desde muestras sólidas.

Teniendo en cuenta que el procedimiento supone la adición de tetrahidrobórato de sodio para mejorar la generación del sulfuro de hidrógeno, se ha considerado que se podían utilizar sus características reductoras para intentar la generación de sulfuro de hidrógeno desde azufre elemental.

Para estas pruebas, la forma de actuar es la siguiente: en el matraz de generación se adiciona azufre sólido (aproximadamente 0.005 g), se añade NaBH_4 y sobre esto se inyecta HClO_4 -c. No se emplea gas portador, pero el generador se coloca próximo a la cubeta. Utilizando este procedimiento, se observan señales muy claras de sulfuro de hidrógeno, aunque se detectan algunos problemas de reproducibilidad, debido probablemente a la gran cantidad de compuesto generado. En cualquier caso, estos resultados satisfactorios indican que la adición de NaBH_4 es suficiente para conseguir la formación de H_2S a partir de azufre elemental y permitirían, en su caso, acometer, con garantías de éxito, la determinación directa del elemento desde muestras sólidas por esta técnica.

La capacidad reductora del tetrahidrobórato de sodio, permite, igualmente, intentar la generación del volátil a partir de un mineral. En este sentido se han hecho diferentes pruebas utilizando muestras de pirita (sulfuro de hierro). Para ello se adicionan al generador virutas de este mineral, que son sometidas al proceso de generación y medida considerado como óptimo en disolución. Se obtienen señales muy poco reproducibles y muy deformadas respecto de los registros convencionales. Este tipo de señales está indicando, por un lado, que es posible la generación directa del sulfuro de hidrógeno, pero por otro, que el proceso no se produce de forma simultánea en toda la muestra. Es evidente que en este caso se requiere un estudio más profundo de las condiciones óptimas de generación, fundamentalmente dirigidas hacia el establecimiento de un tiempo de contacto mínimo entre el reductor y la muestra, y asegurar una volatilización homogénea.

B) Estudios de mejora de sensibilidad

Los ensayos presentados a continuación son, igualmente, unas primeras pruebas dirigidas a evaluar diferentes procesos para la mejora de sensibilidad. Hay básicamente tres momentos del proceso en los que se puede incidir de una forma sencilla, sin que ello suponga una mayor complejidad del sistema instrumental:

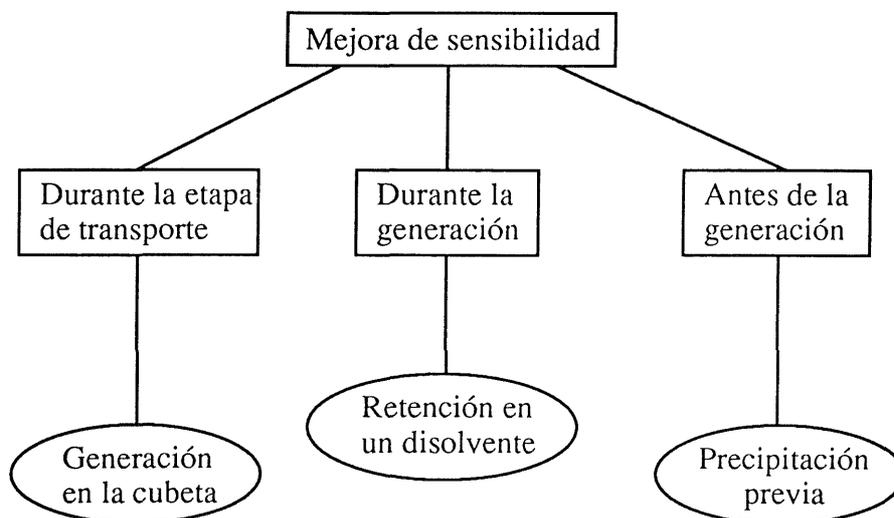


Figura 1.22. Alternativas para la mejora de sensibilidad.

Durante la etapa de transporte

Teniendo en cuenta que una posible fuente de pérdida de señal puede radicar en pérdidas (por adsorción o difusión) del volátil durante la etapa de transporte hasta la cubeta de flujo, la mejor manera de evitar el problema es eliminando el transporte, es decir, realizar la generación en la propia cubeta del espectrofotómetro.

Con este objetivo, la cubeta de flujo continuo se sustituye por una convencional ($4 \times 1 \times 1 \text{ cm}^3$), los volúmenes empleados se reducen, ya que no debe haber líquido que interfiera el paso óptico, y se elimina el uso de NaBH_4 , para que la reacción sea lo menos violenta posible. Con este procedimiento, y pese a tener el máximo de precauciones, se produce el ensuciamiento de la cubeta por efecto de salpicaduras. Con el fin de evitar estos problemas, se idearon diferentes alternativas: inyectar en el interior de la disolución, variar la acidez del medio y/o adicionar NaBH_4 . Todas las modificaciones ensayadas para intentar generar el H_2S desde la propia cubeta del espectrofotómetro, resultaron negativas, por lo que se decidió ensayar otras alternativas de mejora de sensibilidad.

Durante la generación

De las diferentes posibilidades que se podrían utilizar para preconcentrar la muestra, se ha ensayado la retención del H_2S sobre un disolvente. La filosofía del método es clara: si el compuesto volátil atraviesa la cubeta mientras se va generando, es claro que no todo el volátil se encuentra en la cubeta de flujo al mismo tiempo, con lo que se pierde sensibilidad (la medida del área de pico, como posibilidad alternativa, presenta el problema de la baja reproducibilidad). Una forma de obtener la señal analítica de todo el sulfuro de hidrógeno que se ha generado al mismo tiempo, es reteniéndolo sobre un disolvente en el que el compuesto sea soluble. Dicha fase líquida deberá estar colocada en la propia cubeta del espectrofotómetro.

Se han ensayado tres disolventes de diferentes características de polaridad, acetonitrilo y hexano, como disolventes orgánicos, y disolución de NaOH , como medio acuoso óptimo. En cualquiera de los tres casos, el dispositivo utilizado es el mismo que en el procedimiento general ya

comentado, sólo que la cubeta de flujo se sustituye por una cubeta convencional, llena con el disolvente a ensayar. Para evitar salpicaduras se instala en la cubeta, un cierre con dos orificios, uno para la introducción del gas generado y otro para la salida.

Utilizando cualquiera de los dos disolventes orgánicos, o mezclas miscibles de ellos, no se obtienen resultados reproducibles; además en los registros $Abs=f(t)$, no se observan ni picos transitorios (que indicaría que el compuesto pasa sin retenerse), ni mucho menos señales constantes (que serían indicativas de una retención estable). Señales similares se obtienen con el blanco de referencia.

Al utilizar disolución de NaOH como absorbente, se obtienen señales reproducibles cuando la generación se realiza con una concentración de 10 $\mu\text{g/mL}$ de sulfuros, sin embargo al disminuir la concentración, los valores de absorbancia bajan hasta presentar el mismo valor que el blanco de referencia. Considerando que el objetivo de estos ensayos es aumentar la sensibilidad del método, y puesto que con este sistema sólo se consigue una sensibilidad similar a la obtenida con el procedimiento convencional, se ha desestimado la idea.

Antes de la generación

Como última alternativa, se ha intentado mejorar la sensibilidad del procedimiento aplicando una etapa previa de preconcentración. En este sentido se ha ensayado la preconcentración por formación de una fase sólida, consistente en precipitar el sulfuro en la disolución de la muestra con algún catión que forme una sal muy insoluble con él, filtrar el precipitado y hacer la generación, en las condiciones óptimas, sobre la fase sólida. La adición al matraz de generación de tetrahidroboreato de sodio (III), da lugar a la reducción del catión utilizado, mejorando el proceso de liberación del sulfuro;

además, tal y como se ha visto anteriormente, este agente reductor promueve la reducción del azufre (que se podría formar durante el proceso de precipitación) a sulfuro. El número de pruebas realizadas siguiendo esta alternativa es muy elevado, pudiendo resumirse como más interesantes las siguientes:

1) En base a productos de solubilidad y propiedades ácido-base, se han seleccionado tres agentes precipitantes: Hg(II) ($pK_s=51$), Cu(II) ($pK_s=36$) y Cd(II) ($pK_s=27$). Se ha comprobado que los mejores resultados se obtienen con Hg(II), lo que da pie a realizar un estudio más en profundidad de esta alternativa.

2) Se han hecho pruebas sustituyendo la adición del precipitante a la disolución, por la impregnación del papel de filtro con disolución de Hg(II). Las señales obtenidas han sido siempre menores.

3) Se han realizado una serie de ensayos para ver hasta que concentración de sulfuros podría ser de utilidad el método. Se han empleado una serie de muestras, todas ellas con la misma cantidad total de sulfuros (50 μg), pero variando el volumen de disolución sobre la que realizar la precipitación (de 1 a 100 mL). En todos los casos, excepto con 100 mL, que se confunde la señal obtenida con la del blanco, los resultados han sido satisfactorios, lo que parece indicar que este método puede mejorar considerablemente la sensibilidad.

4) Pese a estos resultados alentadores, existe, sin embargo, un gran problema de irreproducibilidad en los valores de señal analítica. Esto puede ser debido a que se está trabajando en medio ácido y parte de los sulfuros se pueden perder por formación del H_2S , previamente a la precipitación. Para solucionar esto se pueden hacer dos cosas: a) poner medio básico antes de precipitar y b) precipitar con una disolución de Hg(II) que sea básica.

a) Sobre una disolución de sulfuros, se añade directamente Hg(II), se filtra y se genera el H₂S correspondiente, obteniéndose el valor de absorbancia. Comparando esta señal con otra obtenida con una metodología similar, pero en la que se había adicionado NaOH previamente a la precipitación con Hg(II), no se obtienen prácticamente diferencias.

b) Para preparar una disolución de Hg(II) en medio básico, que permita mantener el catión sin precipitar, se actúa de la siguiente manera: sobre un volumen de disolución de Hg(II) utilizada en los ensayos anteriores, que tiene un pH=1 aproximadamente, se va adicionando gota a gota NaOH al 10% hasta pH básico. Aparece un precipitado amarillo de HgO. Una vez en medio básico se añade EDTA hasta desaparición de la turbidez, formándose el complejo Hg-EDTA, que permite mantener en disolución el Hg(II) en medio básico sin perder, en teoría, la capacidad que sobre él tiene el ion sulfuro (el pKs condicional del HgS es de aproximadamente 30, en estas condiciones). Se realiza la precipitación con esta disolución.

Con este segundo ensayo se observa una pérdida casi total de la señal del sulfuro de hidrógeno, lo que indica que, realmente, a bajas concentraciones, los sulfuros no precipitan cuantitativamente con el Hg(II) en estas condiciones de trabajo.

Pese a que estos últimos ensayos han sido negativos, todas las posibilidades mostradas abren muchas vías interesantes de poder conseguir una cierta preconcentración del sulfuro, y por tanto, mejorar la sensibilidad del método, que serán objeto de investigaciones futuras.

1.5. NUEVAS APORTACIONES A LA EAMFG EN DISCONTINUO. COMPUESTOS DE AZUFRE II. DETERMINACION DE SULFITO.

Similarmente al caso del sulfuro, en este apartado se propone un método para la determinación de sulfito por EAMFG, tras la generación de óxido de azufre (IV). Se utiliza un sistema en discontinuo y el máximo de absorción del SO_2 se presenta a 198 nm.

Se obtiene un rango de respuesta lineal de 10 a 1000 μg de sulfito, una DER de 3.5% y un límite de detección de 3.2 $\mu\text{g/mL}$. Se hace un estudio sobre interferencias de otros aniones de azufre, y se aplica a determinación de SO_2 en muestras de aire.

Una de las diferencias más importantes entre este compuesto y el sulfuro, es que en muchos tipos de muestras aparece en concentraciones lo suficientemente altas como para poder ser determinado utilizando procedimientos clásicos¹³⁶.

Actualmente se vienen desarrollando procedimientos más orientados hacia técnicas instrumentales y concretamente la EAM UV-visible, de los que existen multitud de ejemplos. Estos métodos podrían clasificarse en base a los mismos criterios establecidos para el sulfuro, tal y como queda reflejado en el anexo 1.9.

Anexo 1.9 Métodos para la determinación de sulfito.

Siguiendo los mismos criterios que en el caso del sulfuro, se pueden dividir en:

a) **Directos.** Las características espectrofotométricas del sulfito son muy similares a las del sulfuro, y cuando se pretende determinar el anión en fase líquida, se requiere también aplicar una técnica previa de separación como la cromatografía líquida o la electroforesis capilar¹³⁷.

También se pueden considerar en este apartado métodos basados en la generación del SO_2 y medida del volátil por EAM, con idénticas e incluso peores connotaciones de lentitud y falta de sensibilidad como las comentadas para el H_2S . Pese a ello el método ha sido más utilizado y existen algunas referencias interesantes sobre su empleo¹³⁸.

De nuevo, el objetivo de esta Memoria es la puesta a punto de un procedimiento rápido y de adecuada sensibilidad, que permita el establecimiento de la EAMFG como alternativa seria para la determinación del sulfito.

b) **Indirectos**

Métodos Indirectos Primarios No se han encontrado muchos procedimientos que puedan ser incluidos en este grupo. Algunos de ellos son la reacción del nitroprusiato con sulfito y cinc, el complejo ternario que se forma con tetracloromercuriato y el violeta de metilo, y la reacción que emplea p-rosalina (para formar un complejo con los sulfitos espectrofotométricamente activo)¹³⁹.

Métodos Indirectos Secundarios Estos son mucho más empleados que los indirectos primarios, basándose la mayoría de ellos en procesos redox, a través de dos alternativas fundamentales:

a) El ion sulfito se puede reducir fácilmente a sulfuro en medio ácido, con un conocido reductor como es el tetrahidruroborato sódico¹⁴⁰ y posterior determinación del H_2S por cualquiera de las alternativas anteriormente expuestas.

b) El sulfito es también una especie susceptible de ser oxidada. En este caso se puede determinar el producto de la reacción del sulfito, es decir, el sulfato, o bien el producto del reactivo auxiliar utilizado para tal oxidación¹⁴¹. Para estos métodos no es frecuente la aplicación de una preconcentración o de eliminación de interferencias a través de la formación de SO_2 .

1.5.2. APARATOS Y REACTIVOS. PROCEDIMIENTO.

A) Aparatos

Se ha utilizado el Equipamiento Básico descrito en el apartado 1.4.2.

B) Reactivos

Disolución patrón de sulfito de 1000 $\mu\text{g/mL}$ preparada por disolución de la cantidad apropiada de $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 100 mL de agua bidestilada. Si se quiere estabilizar dicha disolución por un periodo de 7 días, se debe preparar al 5% en glicerina. Las disoluciones de menor concentración se preparan inmediatamente antes de ser utilizadas.

Acidos concentrados (apartado 1.4.2)

C) PROCEDIMIENTO

EL sistema de generación utilizado¹⁴² es análogo al empleado en el caso anterior (ver figura 1.6). El espectro de absorción molecular en fase gas del dióxido de azufre (figura 1.23) se obtiene con el programa 1 (Apéndice I). El máximo de absorción aparece muy cercano al del H_2S , en concreto a 198 nm, aunque en el espectro se manifiestan ciertas diferencias cualitativas y cuantitativas respecto del correspondiente a H_2S .

Para cuantificar la cantidad de dióxido de azufre generado se ha utilizado el programa 2 (Apéndice I), realizando las medidas a 198 nm. Aunque este programa proporciona altura y área de pico, solamente se han tenido en cuenta los valores de altura máxima, por análogas razones que en el caso del H_2S .

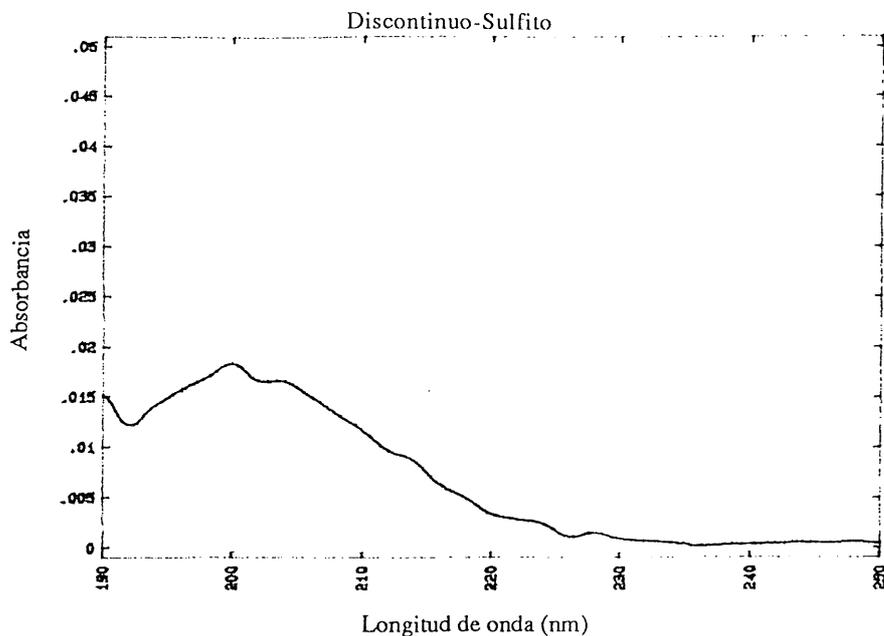


Figura 1.23. Espectro de AM del SO₂.

En el matraz de generación (erlenmeyer de 25 mL-Tipo C) se colocan 0.5 mL de ácido sulfúrico concentrado. A continuación se cierra el erlenmeyer, de forma que quede conectado por un lado a la entrada de nitrógeno, y por otro a la cubeta de medida; se hace pasar nitrógeno (gas portador), se realiza una medida de referencia y se cierra el paso de gas. Seguidamente, se inyecta 1 mL de disolución de sulfitos con una jeringa y durante 30 s se mantiene cerrado el sistema de forma que el SO₂ pueda generarse por completo. Al cabo de ese tiempo se reanuda el paso de gas con un caudal de 675 mL/min y se realiza la medida de la absorbancia del volátil formado, empleando uno de los dos programas ya indicados en apartados anteriores y que se muestran en el Apéndice I.

1.5.3. ENSAYOS PREVIOS

Antes de proceder directamente a la optimización de parámetros, se han realizado también una serie de ensayos previos, cuyos resultados y conclusiones se pueden resumir en los siguientes puntos:

1) La generación de SO₂ a temperatura ambiente no es instantánea, sino más bien lenta. En este caso, sin embargo, no es posible utilizar tetrahidruoborato para mejorar la eficacia y la cinética del proceso, ya que se corre el riesgo de que el sulfito se reduzca a sulfuro por la acción de este agente. Esta reducción en principio puede ser positiva, desde el punto de vista de la sensibilidad de la determinación (como se comprobará posteriormente), sin embargo invalida cualquier posibilidad de llevar a cabo una determinación simultánea de ambas especies (S⁼ y SO₃⁼).

2) Se han ensayado diferentes posibilidades de mejorar la cinética: generación en caliente, uso de alguna sustancia favorecedora de la generación (no reductora), uso de agitación y empleo de algún procedimiento de retención o almacenamiento. Los mejores resultados se han obtenido empleando un determinado tiempo de preconcentración (definido de igual manera que en el caso de los sulfuros) del volátil, previa a su determinación. Dicho almacenamiento se realiza en el propio generador.

3) Se han obtenido mejores resultados invirtiendo la disposición de las disoluciones, es decir, colocando en el generador la disolución de ácido e inyectando la de sulfitos.

1.5.4. OPTIMIZACION DE PARAMETROS

Una vez tenidos en cuenta estos aspectos, se han estudiado los diferentes parámetros que afectan a la generación y determinación del dióxido de azufre, tales como: tiempo de retención, acidez del medio, volumen total de muestra y caudal de gas portador. Todo el proceso de optimización se ha llevado a cabo utilizando como parámetro de cuantificación la altura de pico.

A) Tiempo de volatilización

Se han realizado ensayos empleando tiempos de volatilización que van desde cero hasta 240 s. En la figura 1.24 se pueden ver gráficamente los resultados y concluir que el tiempo óptimo es 30 s. Si es menor, los resultados indican que no se produce la volatilización total del compuesto, y si es mayor, la disminución de señal se puede interpretar como que parte del volátil se pierde por difusión, por lo que la señal analítica también disminuye.

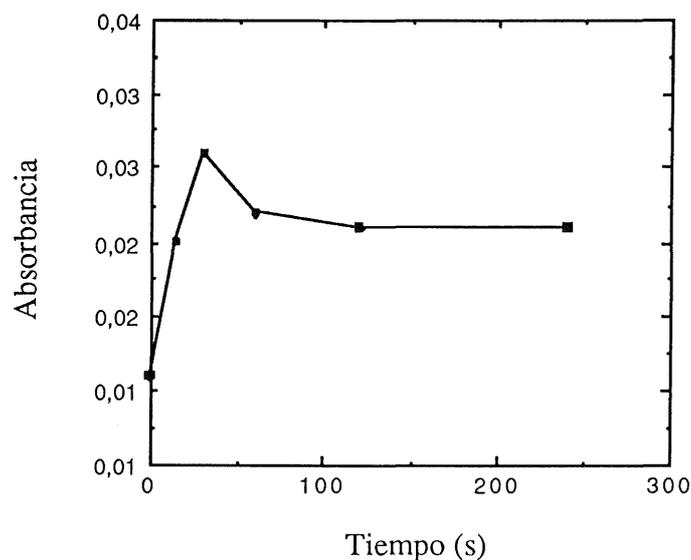


Figura 1.24. Variación de la absorbancia con el tiempo de volatilización.

En la figura 1.25 se pueden ver más gráficamente estos resultados. Con tiempos de volatilización bajos se observan señales más anchas y pequeñas que con tiempos de volatilización mayores, que se observa una llegada más compacta del volátil a la cubeta.

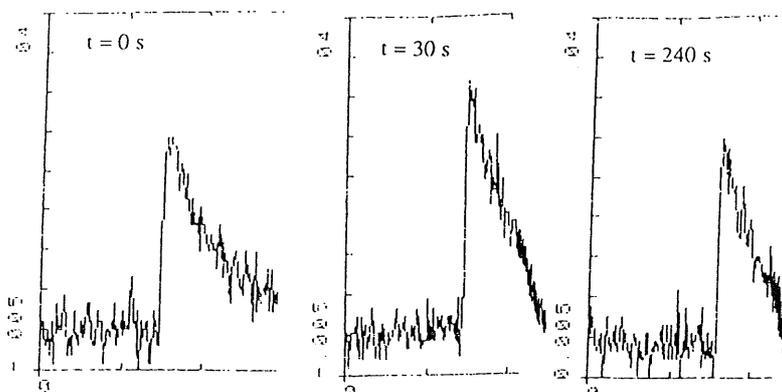


Figura 1.25. Registros obtenidos con distintos tiempos de volatilización.

B) Acidez

En lo que se refiere a la acidez del medio, de entre los distintos ácidos ensayados (HClO_4 , HCl ó H_2SO_4) es con este último con el que se obtiene una mejor relación señal/ruido de fondo.

La optimización del volumen de ácido se ha hecho utilizando ácido sulfúrico concentrado (0.25-5 mL). Se observa que para volúmenes iguales o superiores a 2 mL las señales de blanco son ya considerables, mientras que para volúmenes inferiores a 0.5 mL la acidez no es suficiente para volatilizar todo el analito, al menos en un tiempo razonablemente pequeño (30 s). Por último, se ha realizado un estudio simultáneo del volumen y concentración de ácido, manteniendo en todos los casos una cantidad de ácido total constante en el generador. Los valores óptimos se obtienen trabajando con volúmenes pequeños y altas concentraciones, resultados que no deben sorprender si se considera que al disminuir la concentración de ácido la reacción es más lenta y además se requiere un mayor tiempo para que se produzca la difusión del gas hacia el exterior de la fase líquida.

Se puede concluir que la acidez del medio óptima se consigue con 0.5 mL de H₂SO₄ concentrado.

C) Volumen de muestra

Tomando como base el estudio de optimización del volumen de muestra realizado para el H₂S, se ha realizado una serie de ensayos a partir de 1 mL, ya que a volúmenes menores, aunque la señal sea superior, la sensibilidad disminuye considerablemente. Como era de esperar, al aumentar el volumen los resultados no se mejoran ni cuali ni cuantitativamente.

D) Caudal de gas portador

En la figura 1.26 se representa la influencia del caudal de gas portador, nitrógeno, sobre la señal analítica. Aparece, como se puede ver, el máximo en torno a los 700 mL/min. Los resultados son perfectamente explicables, utilizando un razonamiento análogo al utilizado en otras ocasiones, puesto que se observa que cuanto menor es el caudal, los registros Abs. vs t manifiestan picos muy anchos y poco definidos; por el contrario, para caudales mayores se produce una dilución del volátil que hace que disminuya la señal. En todo caso, las diferencias de señal no son muy acusadas de un caudal a otro.

Como conclusión de estos estudios, la tabla 1.12 muestra las mejores condiciones de generación y determinación para el sulfito por generación de dióxido de azufre, utilizando la espectrometría de absorción molecular en fase gas.

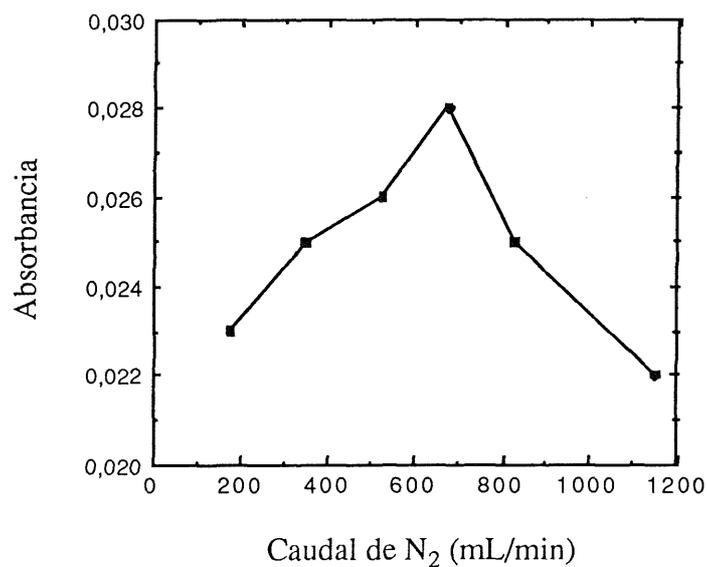


Figura 1.26. Variación de la absorbancia con el caudal de N₂.

Tabla 1.12. Condiciones óptimas para la determinación de SO₃⁼ por EAMFG

Longitud de onda.....	198 nm
Tiempo de retención.....	30 s
Acidez.....	0.5 mL de H ₂ SO ₄ -c
Volumen de muestra.....	1 mL
Caudal de N ₂	675 mL/min
Generador.....	25 mL (Tipo C)

1.5.5. CARACTERISTICAS ANALITICAS

En las condiciones óptimas, la reproducibilidad expresada como desviación estándar relativa para 10 determinaciones de sulfito de 50 µg es del 3.5%, usando altura de pico. Como la inyección de muestra se realiza con una jeringa, se ha calculado, por pesada, la DER del volumen tomado con la misma. Se han hecho 10 pesadas de 1 mL de disolución obteniéndose una DER de 0.7%.

Respecto al rango de respuesta lineal del método, éste abarca desde 20 a 1000 µg de sulfitos, siendo la ecuación de la recta de calibrado (obtenida por mínimos cuadrados):

$$Y = 3 \times 10^{-3} + 2.76 \times 10^{-4} X \quad r=0.99$$

donde X representa la concentración de sulfitos en µg/mL e Y la altura de pico.

Como ya se ha comentado en el caso de los sulfuros, a partir de la pendiente de la recta de calibrado, se puede calcular el límite de detección (LD), definida también de forma análoga como en el caso anterior, en base al criterio recomendado por la IUPAC. En este caso el LD es de 3.2 µg/mL.

En la tabla 1.13 se resumen las características analíticas del método.

Tabla 1.13. Características analíticas en la determinación de $\text{SO}_3^{=}$ por EAMFG

LD.....	3.2 µg/mL
DER.....	3.5 %
Rango lineal.....	10-1000 µg
Recta calibrado.....	$Y=3 \cdot 10^{-3} + 2.76 \cdot 10^{-4} X \quad r=0.99$

1.5.6. INTERFERENCIAS

Se ha hecho un estudio de interferencias de aniones que contienen azufre, tales como sulfuros, tiocianatos, tiosulfatos y persulfatos. Para este caso, las interferencias que se producen son mas enérgicas que en el caso anterior, dado que las concentraciones que se deben manejar de los elementos potencialmente interferentes son mayores. Así:

* Sulfuros producen una gran interferencia positiva incluso en relación 1:1, debido a la generación del H₂S durante el proceso.

* Tiocianatos producen una interferencia positiva del 15% en proporción 1:10. Esta interferencia puede ser atribuible, como se verá posteriormente, a la generación de sulfuro de carbonilo (SCO).

* Tiosulfatos interfieren un 47% en 1:1, debido esencialmente a su descomposición en medio ácido (que produce la formación de SO₂)

* Persulfatos disminuyen en un 50% la señal de sulfito, debido probablemente a que dado su poder oxidante, son capaces de oxidar los sulfitos a sulfatos, especie desde la cual no se genera volátil alguno.

1.5.7. APLICACION

Se ha llevado a cabo la aplicación del método analítico en muestras de aire, en las que el sulfito se encuentra lógicamente como SO₂. Para ello se recoge el volátil sobre una disolución de NaOH (con lo que se transforma en SO₃²⁻) y se aplica el procedimiento general sobre esta disolución. La toma de muestra se realiza con un captador de muestras gaseosas convencional (tipo McLeod) que se coloca en un punto de la ciudad de Zaragoza en el que hay un paso frecuente de vehículos. Dicho captador hace pasar aire a través de la

disolución de recogida (25 mL) y ofrece el caudal total de aire que ha pasado (por tanto se puede referir el contenido de SO_2 a una unidad de volumen de aire). Para realizar los ensayos el captador se mantiene funcionando durante 24 horas para cada análisis; la disolución resultante es sometida al procedimiento general ya explicado, y los resultados obtenidos para dos muestras se indican en la siguiente tabla (tabla 1.14).

Tabla 1.14. Resultados obtenidos en la determinación de aire.

Muestra	[SO_2] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) obtenida	[SO_2] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) método de referencia
1	238±9	250
2	288±8	300

Para poder comparar la determinación se ha realizado simultáneamente por un método estandarizado, consistente en retener el SO_2 sobre una disolución de H_2O_2 en medio ácido. El SO_2 se oxida a $\text{SO}_4^{=}$ por acción del H_2O_2 y se valora el exceso de H_2O_2 por retroceso con torina como indicador. Este captador se coloca en paralelo con el primero, de forma que los valores sean comparables. Los resultados obtenidos se indican también en la tabla anterior 1.14, en la que se observa una buena concordancia de resultados.

BIBLIOGRAFIA CAPITULO 1

- 1.- Y. A. ZOLOTOV; N. M. KUZ'MIN
Concentration of the Trace Elements, Khimiya, Moscú. (1982)
- 2.- W. GEILMANN; H. HEPP
Z. Anal. Chem., **200** (1964), 291
- 3.- K. BÄCHMANN; A. MÖLLER; C. SPACHIDIS; C. ZIKOS
Z. Anal. Chem., **294** (1979), 337
- 4.- A. MEYER; E. GRALLATH; G. KAISER; G. TÖLG
Z. Anal. Chem., **281** (1976), 201
- 5.- W. GEILMANN; A. DE ALVARO ESTERBARANZ
Z. Anal. Chem., **190** (1962), 60
- 6.- H. HEINRICHS
Z. Anal. Chem., **294** (1979), 345
- 7.- F. WAHDAT; M. SHAMSIPOOR
Z. Anal. Chem., **288** (1977), 191
- 8.- K. BÄCHMANN; A. WEITZ; C. SPACHIDIS
Z. Anal. Chem., **306** (1981), 268
- 9.- J. SANZ; R. LOPEZ; J. GALBAN; J.R. CASTILLO
Microchem. J., **41** (1990), 164
- 10.- J. SANZ; R. LOPEZ; J. GALBAN; J.R. CASTILLO
Analyst, **18** (1990), 279
- 11.- D. LEE
Anal. Chem., **54** (1982), 1182
- 12.- K. FUJIWARA; H. TSUBOTA; S. TSUMURA; S. IWATA;
T.KUMAMARU
Anal. Chim. Acta, **246(2)** (1991), 413
- 13.- R. MOSHIER, R. SIEVERS
"Gas Chromatography of metal chelates" Pergamon Press,
New York (1965)
- 14.- D. HILDEBRAND, E. PICKETT
Anal. Chem., **47** (1975), 424
- 15.- J.R. CASTILLO; J. MIR; C. BENDICHO

- Fresenius' Anal. Chem.*, **28** (1987), 56
- 16.- Z. MARCZENKO
"Separations and spectrophotometric determination of elements"
Ellis Horwood, Great Britain (1986)
- 17.- R. G. POPHAM; W. G. SCHRENK
Spectrochim. Acta, **24B** (1969), 223
- 18.- R. FIKE; C. FRANK; G. DREHER
CRC Crit. Rev. Anal. Chem., **8** (1977), 37
- 19.- K. DITTRICH
Prog. Analyt. Atom. Spectrom., **5** (1980), 209
- 20.- K. DITTRICH
CRC Crit. Rev. Anal. Chem., **6** (1977), 37
- 21.- K. FUWA
4th Int. Conf. Atomic Spectroscopy, Toronto, (1973)
- 22.- H. HARAGUCHI; K. FUWA
Bull. Chem. Soc. Jpn., **48** (1975), 3056
- 23.- H. HARAGUCHI; M. SHIRAISHI; K. FUWA
Chem. Lett., (1973), 251
- 24.- L. CAPACHO-DELGADO; S. SPRAGYE
At. Absorpt. Newslett., **4** (1965), 363
- 25.- H. HARAGUCHI; K. FUWA; R. OKAMOTO; T. NAGATA
Bunseki Kagaku, **21** (1972), 945
- 26.- B. VALLEE; K. FUWA
Anal. Chem., **41** (1969), 188
- 27.- R. HÖHNE, E. JACKWERTH
Anal. Chim. Acta, **85** (1976), 407
- 28.- T. NAKAHARU; S. MUSHA
Anal. Chim. Acta, **80** (1975), 47
- 29.- H. HARAGUCHI; N. FURUTA; E. YOSHIMURA; K. FUWA
Anal. Chem., **48** (1976), 2066
- 30.- K. FUJIWARA; J. N. BOWER; J. D. BRADSHAW; J. D. WINEFORDNER
Anal. Chim. Acta, **109** (1979), 229

- 31.- R. FIKE; C. FRANK; G. DREHER
CRC Crit. Rev. Anal. Chem., **8** (1977), 37
- 32.- S. L. TONG; C. R. CHU; S. H. GOH
Mikrochim. Acta, (1981), 189
- 33.- H. HARAGUCHI; K. FUWA
Anal. Chem., **49** (1977), 2035
- 34.- K. TSUMODA, K. FUJIWARA, K. FUWA
Anal. Chem., **49**, (1977), 2035
- 35.- K. CHIBA, H. HARAGUCHI, K. FUWA
Anal. Chem., **51**, (1979), 2059
- 36.- K. TSUMODA, K. FUJIWARA, K. FUWA
Anal. Chem., **50**, (1978), 861
- 37.- P. PARVINERA, L. H. J. LAJUNEN
Spectrosc. Lett., **22**, (1989), 533
- 38.- K. HARAGUCHI, K. TSUMODA, K. FUWA
Recent Advances in Analytical Spectroscopy, Pergamon Press, Oxford,
1981, 2035
- 39.- K. DITTRICH; H. J. STÄRK
Anal. Chim. Acta, **200** (1987), 581
- 40.- K. DITTRICH; B. HANISCH; H. J. STÄRK
Acta Phys. Hung., **61** (1987), 79
- 41.- V. M. DONNELLY; R. F. KRLICEK
J. Appl. Phys., **53** (1982), 6399
- 42.- J. ANWAR; J. M. ANZANO; J. D. WINEFORDNER
Talanta, **38** (1991), 1071
- 43.- J. ANWAR; J. M. ANZANO; G. PETRUCCI; J. D. WINEFORDNER
Analyst, **116** (1991), 1025
- 44.- J. GALBAN; J. LAMANA; E. MARCOS; J.R. CASTILLO
Spectrochim. Acta, **48B** (1993), 53
- 45.- TF215 J. GALBAN; A. SAINZ; J.R. CASTILLO
Congreso Ibérico de Espectrometría de Absorción Atómica,
Zaragoza (1991), comunicación G.I.9**
- 46.- K. THOMPSON; K. WAGSTAFF

- Analyst*, **104** (1979), 668
- 47.- P. TITTARELLI; T. ZERLIA; L. TURRIO
Anal. Chem., **53** (1981), 1706
- 48.- P. TITTARELLI; R. LANCIA; T. ZERLIA
Anal. Chem., **57** (1985), 2002
- 49.- P. TITTARELLI; T. ZERLIA; A. COLLI; G. FERRARI
Anal. Chem., **55** (1983), 220
- 50.- K. KOGA; T. HADEISHI; R. MACLAUGHLIN
Anal. Chem., **57** (1985), 1265
- 51.- K. SATURDAY
Anal. Chem., **55** (1983), 2459
- 52.- V. REZCHIKOV; I. SKACHKOVA; T. KUZNETSOVA;
V. KHRUSHCHEVA
J. Anal. Chem. USSR, **40** (1985), 217
- 53.- M.S. CRESSER; P. ISAACSON
Talanta, **23** (1976), 885
- 54.- A. SYTY
Anal. Chem., **45** (1973), 1744
- 55.- V. ANIGBOGU; M. DIETZ; A. SYTY
Anal. Chem., **55** (1983), 535
- 56.- L. PLESKACH
J. Anal. Chem. USSR, **34** (1979), 470
- 57.- M.S. CRESSER
Eur. Spectrosc. News, **19** (1978), 36
- 58.- M.S. CRESSER
Lab. Pract., **26** (1977), 19
- 59.- M.S. CRESSER
Proc. Anal. Div. Chem. Soc., **15** (1978), 68
- 60.- M.S. CRESSER
Analyst, **102** (1977), 99
- 61.- A. SYTY
Anal. Chem., **51** (1979), 911

- 62.- G. NICHOLSON; A. SYTY
Anal. Chem., **48** (1976), 1481
- 63.- L. KUPCHELLA; A. SYTY
J. Assoc. Off. Anal. Chem., **67** (1984), 188
- 64.- A. SYTY; R.A. SIMMONS
Anal. Chem. Acta, **120** (1980), 163
- 65.- L.I. PLESKAI
Zh. Anal. Khim., **34** (1979), 600
- 66.- S.L. TONG; C.R. CHU; S.H. GOH
Mikrochim. Acta, (1981), 189
- 67.- P.N. VIJAN; G.R. WOOD
Anal. Lett., **15** (1982), 699
- 68.- P.N. VIJAN; G.R. WOOD
Anal. Chem., **53** (1981), 1447
- 69.- M. TAKAHASHI; K. TANABE; A. SAITO; K. MATSUMOTO;
H. HARAGUCHI; K. FUWA
Can. J. Spectrosc., **25** (1980), 25
- 70.- M.B. McPHERSON
At. Spectrosc., **4** (1983), 150
- 71.- M.L. RUSCHAK; A. SYTY
Anal. Chem., **54** (1982), 1637
- 72.- S.F. LEWIS; A. SYTY
At. Spectrosc., **4** (1983), 199
- 73.- H.E. WINKLER; A. SYTY
Environ. Sci. Technol., **10** (1976), 913
- 74.- M.S. CRESSER
Lab. Pract., **27** (1978), 639
- 75.- C.C. MUROSKI; A. SYTY
Anal. Chem., **52** (1980), 143
- 76.- S. GRIEVE; A. SYTY
Anal. Chem., **53** (1981), 1711
- 77.- H. DAIDOJI; Y. AKAI; A. HONMA
Nippon Kagaku Kaishi, **11** (1978), 1503

- 78.- R. GODDEN; D. THOMERSON
Analyst, **105** (1980), 105
- 79.- T. NAKAHARA
Prog. Anal. At. Spectrosc., **6** (1983), 163
- 80.- W. ROBBINS; J. CARUSO
Anal. Chem., **51** (1979), 889A
- 81.- J. DEDINA
Prog. Analyt. Spectrosc., **11** (1988), 251
- 82.- J. AZNAREZ; F. PALACIOS; M. ORTEGA; J. VIDAL
Analyst, **109** (1984), 123
- 83.- J. AZNAREZ; F. PALACIOS; J. GALBAN; J. VIDAL
Analyst, **109** (1984), 713
- 84.- J. RABADAN; J. GALBAN; J. VIDAL; J. AZNAREZ
J. Anal. Atom. Spectrom., **5** (1990), 45
- 85.- J.M. RABADAN; J. GALBAN; J. AZNAREZ
At. Spectroscopy, **14** (1993), 95
- 86.- J. CACHO; I. BELTRAN; C. NERIN
J. Anal. Atom. Spectrom., **4** (1989), 661
- 87.- R. BRAMAN; L. JUSTEN; C. FOREBACK
Anal. Chem., **44** (1972), 2195
- 88.- F. FERNANDEZ
At. Absorpt. Newsl., **12** (1973), 93
- 89.- H. WALKER; J. RUNNELS; R. MERRYFIELD
Anal. Chem., **48** (1976), 836
- 90.- S. TESFALIDET; K. IRGUM
Anal. Chem., **61** (1989), 2079
- 91.- A. MENENDEZ; J. SANCHEZ; A. SANZ-MEDEL
J. Anal. At. Spectrom., **4** (1989), 581
- 92.- S. VAN WAGENEN; D. CARTER; A. RAGHEB;
Q. FERNANDO
Anal. Chem., **59** (1987), 891
- 93.- R. ROONEY

- Analyst*, **101** (1976), 749
- 94.- J. KNECHTEL; J. FRASER
Analyst, **103** (1978), 104
- 95.- J. AGGETT; G. BOYES
Analyst, **114** (1989), 1159
- 96.- W. HOLAK
Anal. Chem., **41** (1969), 1712
- 97.- Y. YAMAMOTO; T. KUMAMARU
Z. Analyt. Chem., **281** (1976), 353
- 98.- B. MILNER; P. WHITESIDE; W. PRICE
Analyst, **104** (1979), 474
- 99.- W. MAHER
At. Spectrosc., **8** (1987), 88
- 100.- F. FERNANDEZ; D. MANNING
At. Absorpt. Newsl., **10** (1971), 86
- 101.- R. TSUJINO; H. YAMAMOTO; S. UEDA; T. SUDO; Y. SAWASAKI
Japan Analyst, **23** (1974), 1378
- 102.- E. POLLOCK; S. WEST
At. Absorpt. Newsl., **11** (1972), 104
- 103.- H. BODE; K. SCHULZE
Fresenius' Anal. Chem., **327** (1987), 154
- 104.- R. BROWN; R. FRY; J. MOYERS; S. NORTHWAY;
M. BENTON; G. WILSON
Anal. Chem., **53** (1981), 1560
- 105.- V.I. RIGIN
Zh. Anal. Khim., **34** (1979), 1569
- 106.- Y. LIN; X. WANG; D. YUAN; P. YANG; B. HUANG
J. Anal. At. Spectrom., **7** (1992), 287
- 107.- J. BLAIS; G. MONPLAISIR; W. MARSHALL
Anal. Chem., **62** (1990), 1161
- 108.- F. PIERCE; H. BROWN
Anal. Chem., **48** (1976), 693

- 109.- M. KOKOT
At. Absorpt. Newsl., **15** (1976), 105
- 110.- J. SANZ; F. GALLARTA; J. GALBAN
Anal. Chim. Acta, **225** (1991), 113
- 111.- J. SANZ; F. GALLARTA; J. GALBAN; J.R. CASTILLO
Fresenius' Z. Anal. Chem., **330** (1988), 510
- 112.- J. SANZ; F. GALLARTA; T. COMPAÑON; J. GALBAN
XII Reunión Nacional de Espectroscopía, TI-27 (1990), Barcelona
- 113.- J. SANZ; F. GALLARTA; J. GALBAN; J.R. CASTILLO
Analyst, **113** (1988), 1387
- 114.- J. SANZ; F. GALLARTA; J. GALBAN; J.R. CASTILLO
XXVI Colloquium Spectroscopicum Internationale, Vol. VII (1989),
Sofia (Bulgaria).
- 115.- J. SANZ; F. GALLARTA; S. de MARCOS; J. GALBAN
Analisis, **21** (1993), 27
- 116.- J. SANZ; J. BENITO; J. GALBAN; J.R. CASTILLO
XXII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, 9-P5
(1988), Murcia
- 117.- J. SANZ; L.A. ORTEGA; J. GALBAN; J.R. CASTILLO
Microchem. J., **41** (1990), 29
- 118.- J. SANZ; S. de MARCOS; O. MURO; J. GALBAN
Mikrochim. Acta, **110** (1993), 193
- 119.- J. SANZ; F. GALLARTA; E. ALONSO; J. GALBAN
24 Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, 135-oral
(1992), Málaga
- 120.- N. GREKAS; A. C. CALOKERINOS
Anal.Chim.Acta **225** (1989), 359-368
- 121.- F.J.H. HARREN; J. REUSS; E.J. WALTERING; D.D. BICANIC
Appl.Spectrosc. **44** (1990), 1360-1368
- 122.- Y. HONG; K. YAMAYA; M. YOSHIDA
Anal.Sci. **3** (1987), 337
- 123.- L. V. BYCHKOVA; L. I. PLESKACH
Zh. Anal. Khim., **44** (1989), 333

- 124.- J. ANWAR; A. ARIZ
J.Chem.Soc.Pak. **10** (1988), 351
- 125.-W. FU-SHENG; Z. YU-REI; FANG; S. Y. NAI-KUI
Talanta **28** (1981), 853
- 126.- F. WEI; E. TENG; K. RUI
Talanta **31** (1984), 1024
- 127.- M. ROMAN CEBA; F. VINAGRE; J. A. MUÑOZ LEYVA
Analyst **107** (1982), 781
- 128.- I. SINGH; P.S. KAYDAN
Analyst **110** (1985), 309
- 129.- R. E. HUMPHREY; W. HINZE
Anal.Chem **43** (1971), 1100
- 130.- E. KAVLENTIS
Anal.Chim.Acta **208** (1988), 313-316
- 131.- A. PUNTA; F.J.BARRAGAN; M. TERNERO; A. GUIRAUM
Analyst **115** (1990),1499
- 132.- M.A. CEJAS; A. GOMEZ-HENS; M. VALCARCEL
Bunseki Kagaku **33** (1984), 151
- 133.- Y. S. VARMA; I. SHING; B. S. GARG; R. P. SHING
Microchem.J. **30** (1984), 20
- 134.- J. SANZ; S. CABREDO; J. GALBAN
Anal. Lett., **25** (1992), 2095
- 135.- J. SANZ; S. CABREDO; J. GALBAN; S. DE MARCOS
Zubíz, **10** (1992), 161
- 136.- L. SZEKERES
Talanta, **21** (1974), 1
- 137.- P. JANDIK; W.R. JONES; A. WESTON; P.R. BROWN
LC&GC , **5(1)** (1992), 20
- 138.- T. A. AROWOLO; M. S. CRESSER
Analyst (London), **116(1)** (1991), 1135
- 139.- A. STEIGMAN
Anal. Chem., **22** (1950), 492

- 140.- T. A. AROWOLO; M. S. CRESSER
Talanta, **39(11)** (1992), 1471
- 141.- F. CABRE; M. CASCANTE; E. CANELA
Anal. Lett., **115** (1990), 795
- 142.- J. SANZ; S. CABREDO; J. GALBAN
V Jornadas de Análisis Instrumental EC-9 (1990) Barcelona

CAPÍTULO 2

Nuevas orientaciones

Como resumen de los resultados mostrados en el capítulo anterior y considerando los antecedentes descritos, se puede hacer una primera valoración de lo que la EAMFG a temperatura ambiente puede ofrecer como técnica analítica y de cual es su situación dentro del contexto general de las técnicas espectrofotométricas, en el estado de desarrollo que se encuentra en este momento:

1.- Es una técnica operativamente muy sencilla, ya que permite aprovechar la simplicidad de los métodos de generación de hidruros, de algunas especies de nitrógeno y de azufre. Prueba de ello son los sistemas que se han venido mostrando para las determinaciones en discontinuo.

2.- No es una técnica destructiva del compuesto volátil generado, como puede ser el caso de las técnicas atómicas, frecuentemente combinadas con este tipo de técnicas de separación. Esto permite, entre otras cosas, volver a utilizar el compuesto una vez realizada la medida y evitar los problemas de interferencia, a veces incontrolados, que si se observan cuando hay algún tipo de transformación (atomización) del volátil.

3.- Permite la determinación de especies volátiles que no es posible determinar por otras técnicas, como son los compuestos de azufre y de nitrógeno, que tan baja sensibilidad ofrecen con las técnicas atómicas.

4.- La técnica, tal y como se han diseñado los métodos, puede competir en velocidad de medida y en frecuencia de repetición con cualquier técnica en la que se combine la generación de estas fases volátiles. Con los protocolos de trabajo que se han establecido para la determinación de sulfuros y sulfitos, no es necesario utilizar largos tiempos de trabajo, como ocurría en las primeras aplicaciones de la EAMFG sobre este tipo de especies.

5.- Desde el punto de vista de selectividad, permite la elección de longitudes de onda de medida adecuadas para evitar la posible interferencias de otras especies volátiles, sin que ello suponga una pérdida importante de sensibilidad. En este mismo sentido, la posibilidad de realizar de forma rápida los espectros de absorción molecular, permite controlar en todo momento la naturaleza del volátil del que se obteniendo la señal analítica y prever cualquier tipo de interferencia espectral.

6.- Aunque no se ha hecho todavía un uso generalizado, presenta una gran potencialidad (al menos teórico) frente a otras técnicas, desde el punto de vista de análisis multicomponentes (de elementos químicos distintos o de diferentes formas fisico-químicas del mismo elemento).

No cabe duda de que la técnica tiene también algunos inconvenientes, dentro de los cuales se puede citar:

1.- La baja sensibilidad, si se compara con algunas técnicas atómicas o con técnicas moleculares tipo quimiluminiscencia.

2.- La necesidad de tener que evitar algunos problemas de tipo operacional, como puede ser el problema de la posible interferencia del disolvente, problema, por otro lado, que tampoco complica en exceso la técnica.

Al considerar de forma conjunta todas las ventajas e inconvenientes citados se puede concluir que objetivamente la EAMFG es una técnica con una gran potencialidad analítica real y que es necesario seguir investigando sus posibilidades. Y es precisamente esta idea de futuro la que ha guiado el desarrollo de todo el trabajo experimental que se describirá en las siguientes páginas.

La filosofía general que ha impulsado la presente memoria gravita en torno a dos cuestiones fundamentales:

1) ¿Como se puede mejorar la sensibilidad de la técnica?

2) ¿Es realmente una técnica adecuada para determinaciones simultáneas?

La sensibilidad de una determinación por espectrofotometría de absorción molecular depende esencialmente de la absorptividad molar de la especie, parámetro que va asociado a cada especie analítica en concreto, y que por tanto no se puede cambiar, a no ser que se modifique la forma de obtener la señal analítica y la sensibilidad pase a depender no sólo de la absorptividad sino también de otros parámetros. Aparte de esa posibilidad, si se quiere modificar la sensibilidad es necesario actuar de una forma u otra sobre el compuesto, en este caso, sobre el volátil generado. Dicha actuación puede consistir en:

* un simple almacenamiento, en cuyo caso la absorptividad quedaría incrementada en un factor equivalente al de preconcentración del compuesto. Este método supone lógicamente modificar el sistema de formación del volátil así como un mayor gasto de volumen de muestra,

* someter al compuesto a una reacción química previa a la medida, en cuyo caso la absorptividad de la especie pasa a ser la del producto de la reacción química, perdiéndose el volátil como tal.

Básicamente las alternativas que dentro de cada una de estas posibilidades existen se resumen en la figura 2.1. A continuación se profundizará un poco más en cada una de estas alternativas.

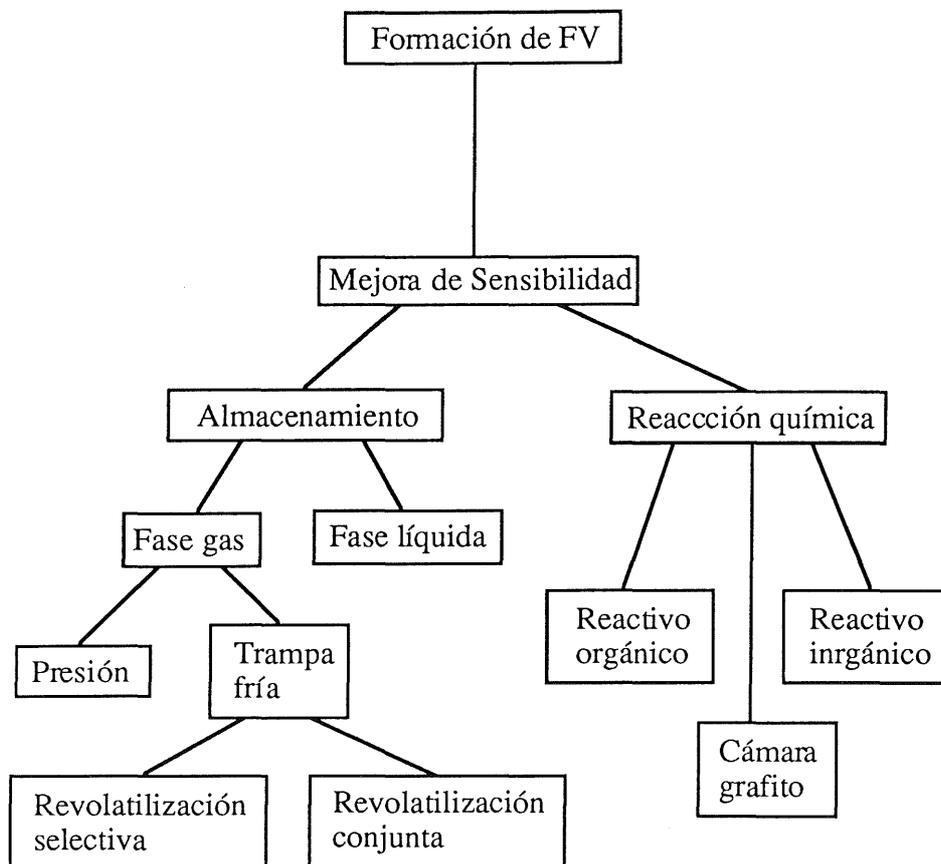


Figura 2.1. Alternativas para la mejora de sensibilidad en la determinación de FV.

Preconcentración por Almacenamiento

La preconcentración por almacenamiento supone retener el volátil como tal molécula, bien sea en **fase líquida** o **gas**. Este tipo de preconcentración aumenta el tiempo existente entre la generación y la determinación, por lo que la retención debe realizarse con las precauciones necesarias para que el volátil no descomponga ni se evapore, y en la práctica, sólo se utiliza para los volátiles más estables¹.

En el caso concreto de la generación de hidruros, solo es aplicable sobre los hidruros mas estables. En este sentido se puede indicar que la estabilidad de un hidruro depende de la energía de sus enlaces, que está en relación con la situación del elemento formador en la tabla periódica, siendo su estabilidad mayor cuanto más a la derecha y más arriba se encuentre el elemento. Resulta difícil evaluar a priori si un determinado hidruro podrá o no ser almacenado en un sistema, pero por poder ofrecer unos datos de referencia, la arsina y estibina son muy estables²⁻³, mientras que la bismutina, altamente inestable^{2,4}, descompone durante la retención en una trampa fría⁴.

Dentro de las posibilidades que existen de almacenar el hidruro como tal especie gaseosa, no cabe duda de que los primeros sistemas, basados en la utilización de recipientes a presión⁵⁻⁷, han sido relegados por la utilización de baños fríos, dadas las ventajas que estos presentan sobre los primeros (no se retiene el H₂ generado, por su extremada baja T de ebullición; la cantidad del hidruro que se retiene es superior; los sistemas son instrumental y operativamente mas sencillos y fáciles de manejar y se impide más eficazmente la descomposición de los hidruros menos estables).

Estos argumentos son suficientes para decidir que una de las alternativas a considerar para mejorar la sensibilidad de la EAMFG será la de someter los volátiles generados a un sistema de preconcentración en una trampa fría. El aumento de sensibilidad esperado se conseguirá realizando la generación en un sistema continuo de los volátiles y su retención en una trampa fría. En el capítulo 4 de esta memoria se aborda esta posibilidad.

En el caso que la retención se produzca en baños fríos (NL generalmente), el procedimiento supone una revolatilización posterior de los

volátiles y su transporte hacia el detector. En función de como se realizan estas operaciones se puede hablar de:

A) Volatilización selectiva, en la que cada uno de los compuestos de la mezcla de volátiles retenidos, es liberado secuencialmente hacia el sistema de detección.

B) Volatilización global, en la que los compuestos de la mezcla son liberados conjuntamente y transportados en bloque hacia el sistema de medida.

No cabe duda de que es mucho mejor utilizar una volatilización global; el problema está en que muchas técnicas de determinación no admiten la posibilidad de poder determinar varios compuestos a la vez y requieren que los compuestos lleguen secuencialmente. Es precisamente en este punto donde la EAMFG con detector de fotodiodos, puede mostrar su superioridad sobre otras técnicas analíticas. La posibilidad de disponer de un espectro de absorción de una mezcla, debería ser suficiente para estudiar y poner a punto métodos de tratamiento de datos que permitan la determinación simultánea de varias especies a partir de una misma medida.

Con el propósito de demostrar estas posibilidades, en el capítulo 4 se aborda también la determinación simultánea de hidruros covalentes volátiles, por un lado, y de especies volátiles de azufre, por otro.

Se ha indicado anteriormente que otra posibilidad de almacenamiento de especies volátiles como tales, es por disolución de las mismas en un disolvente en el que sean solubles. Esta idea, en principio sencilla, apenas si ha sido desarrollada. La única información de la que se dispone es de la posibilidad de retener los hidruros por disolución en acetonitrilo a temperatura ambiente, para su posterior determinación por EAMFG. Esta posibilidad,

sugiere, sin embargo otra posible aplicación de la EAMFG, y es que, al igual que ocurre con la espectrometría de absorción del IR, la EAMFG podría servir de base para desarrollar un sistema de detección nuevo para CG. Aunque este tipo de estudios se aparta un poco de las ideas propuestas anteriormente, es una posibilidad que, por atractiva debe ser al menos ensayada.

En el capítulo 3 de esta memoria, en el que se aborda la preconcentración por retención en un disolvente, se realiza un estudio de la posibilidad de retener dos hidruros de As(III) y Sb(III) sobre acetónitrilo, inyectar esa disolución en un cromatógrafo de gases y utilizar la EAMFG como sistema de detección.

Preconcentración por Reacción Química

La idea de generar una fase volátil y someter esta fase a una reacción cromogénica no es una idea nueva y ha sido utilizada, por ejemplo, para los hidruros volátiles, en diferentes ocasiones. Sin embargo, esta idea si puede servir de base para desarrollar simultáneamente otra de las posibilidades que se han planteado anteriormente para mejorar la sensibilidad de la EAMFG, que era la de utilizar otra forma de detectar la señal analítica, como hace la espectrometría de lente térmica, que tomando como base la capacidad de absorción de un compuesto, utiliza como señal analítica el efecto térmico asociado al proceso.

Lo ideal hubiera sido utilizar la ELT empleando fases volátiles, pero dadas las características de los láseres a los que fue posible acceder la única posibilidad fue la de realizar una reacción cromogénica de estos volátiles y realizar la determinación en fase líquida. Los resultados que se obtengan si

podrán ofrecer una primera impresión de lo que se puede esperar en este campo.

Por tanto la última de las posibilidades analíticas que se contrastará, aparece también en el capítulo 3 de esta Memoria y se basa en la determinación de hidruros previa retención en un disolvente a través de una reacción cromogénica y determinar el compuesto formado por espectrometría de lente térmica.

BIBLIOGRAFIA CAPITULO 2

- 1.- K. FUJITA; T. TAKADA
Talanta, **33** (1986), 203
- 2.- D.C. REAMER; C. VEILLON; P.T. TOKOUSBALIDES
Anal. Chem., **53** (1981), 245
- 3.- J. PIWONKA
Fresenius Z Anal. Chem., **321** (1985), 225 (*)
- 4.- D.S. LEE
Anal. Chem., **54** (1982), 1682
- 5.- R. EVERSON
Anal. Chem., **53** (1981), 944
- 6.- H. NARASAKI; M. IKEDA
Anal. Chem., **56** (1984), 2059
- 7.- H. NARASAKI
J. Anal. At. Spectrom., **3** (1988), 517

CAPÍTULO 3

Preconcentración en fase líquida

En este apartado se incluyen dos trabajos de muy distinta naturaleza, pero que tienen en común la generación del hidruro y su posterior recogida en una disolución. Ambos trabajos abarcan las dos posibilidades fundamentales anteriormente comentadas de preconcentrar un hidruro en una fase líquida.

En la primera parte el hidruro generado se recoge sobre una disolución de dietilditiocarbamato de plata en cloroformo, y la coloración rojiza (a altas concentraciones), atribuible al complejo de arsénico (en el caso que se genere hidruro de arsénico) con el reactivo, se mide mediante espectrometría de lente térmica. Este procedimiento pretende, básicamente, el poder conseguir una técnica de alta sensibilidad para los hidruros.

En la segunda, y tomando como base los resultados obtenidos en el Dpto. de Química Analítica de Universidad de Zaragoza, se procede a la retención (es decir, a la disolución) del hidruro generado sobre acetonitrilo, de forma que la molécula de hidruro no pierda sus propiedades. Sin embargo, a diferencia del trabajo citado anteriormente, el objetivo que se propone en esta parte es utilizar esa fase líquida como un para los hidruros, lo suficientemente estable como para poder ser inyectada en un sistema de cromatografía de gases, para posteriormente determinar los volátiles por EAM. Son los primeros intentos de una nueva técnica acoplada: CG-EAM.

3.1 REACCIÓN QUÍMICA CON Ag-DDTC. ESPECTROMETRÍA DE LENTE TÉRMICA

La generación de hidruros (GH) seguida de una reacción cromogénica puede ser un método válido para el desarrollo de procedimientos de espectrometría de lente térmica (ELT). En este trabajo se ha desarrollado un método para la determinación de arsénico tras generación de su hidruro y posterior recolección en una disolución de dietilditiocarbamato de plata (I) (Ag-DDTC) en cloroformo y en presencia de dietanolamina. La señal de lente térmica se ha medido usando la línea de 514.5 nm de un láser de Ar como bombeo y la línea 632.8 nm de un láser de He-Ne como prueba. De los diferentes parámetros que afectan a la señal de lente térmica el más importante es el reactivo, cuya concentración óptima es $10^{-4}M$ (como compromiso entre señal de fondo y cuantitividad de la formación del complejo). Usando 50 mW como potencia del láser de bombeo se ha obtenido un LD de 2 ng/mL (ppb). Se obtiene un límite de detección similar para el Sb(III). Se ha intentado la determinación conjunta de As y Sb con el mismo procedimiento utilizando simultáneamente las líneas de 458 y 514.5 nm del láser de bombeo.

* Esta parte de la memoria se ha realizado en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad de Valencia (Burjasot).

3.1.1. INTRODUCCIÓN

A) Efecto de Lente Térmica. Aplicaciones.

Cuando un haz de radiación de suficiente potencia es absorbido, la relajación no radiante de las especies excitadas da lugar a un gradiente térmico en torno a la región iluminada, lo que a su vez origina gradientes en otras propiedades físicas, como por ejemplo en el índice de refracción. Esto hace que la porción de muestra iluminada y su entorno se pueda considerar como un elemento óptico. Las propiedades ópticas de este elemento (distancia focal en lentes, espaciado de los nodos en redes de difracción, etc.) dependen de la intensidad del gradiente, la cual a su vez es proporcional a la cantidad de energía absorbida y por tanto, proporcional a la concentración de especies absorbidas. Esta última relación posibilita el aprovechamiento analítico del efecto termo-óptico.

Para la formación del efecto de lente térmica (LT) se precisan dos láseres (aunque existen dispositivos que utilizan uno sólo), uno de cierta potencia (láser de bombeo), que al ser absorbido crea el efecto termo-óptico en el seno de la muestra, y un segundo láser (láser de prueba o sondeo), que se utiliza para medir la intensidad del efecto. El haz de prueba se hace coincidir coaxialmente con el haz de bombeo a lo largo de la región de muestra iluminada, y se coloca un detector sensible a la intensidad del haz de prueba.

Si la intensidad que llega al detector, cuando sólo se hace incidir el de prueba es I_0 , y al hacer incidir los dos a la vez es I , se cumple que $I < I_0$, ya que una vez creada la LT, al incidir el haz de prueba se va a encontrar a su paso con un gradiente de índice de refracción, por lo que se produce una dispersión parcial de la radiación, que será función de la concentración del compuesto absorbente.

El efecto de LT fue descrito a mediados de los años 60¹; sin embargo, hasta finales de los 80 no se realizó un desarrollo analítico significativo de la técnica, con una serie de artículos de los grupos de Harris y Dovichi²⁻³ e Ishibashi⁴. En los últimos años se ha observado un desarrollo importante de la técnica en varios niveles:

* A nivel teórico se han desarrollado algunos modelos matemáticos que describen el efecto de diferentes variables en LT⁵.

* A nivel instrumental se ha descrito una amplia variedad de instrumentos, incluidas configuraciones de célula simple y doble para realizar medidas diferenciales⁶, diseños simples y multilongitud de onda, instrumentos de barrido⁷ y diferentes dispositivos y formas de detección para mejorar la relación señal/ruido (S/R)⁸⁻⁹.

* A nivel de aplicaciones destacan las físico-químicas¹⁰⁻¹¹ y sobre todo analíticas, con metodologías dirigidas tanto para muestras en flujo (inyección en flujo y cromatografía líquida¹²⁻¹³), como para determinaciones en discontinuo¹⁴⁻¹⁶.

La mayoría de estos avances se han ido recopilando en diferentes artículos de revisión¹⁷⁻¹⁸, entre los que es especialmente recomendable el de Dovichi¹⁹.

En esencia, la espectrometría de lente térmica (ELT) es una forma distinta de detectar la absorción molecular que, en comparación con la técnica EAM convencional permite:

- * alcanzar LD muy bajos
- * realizar medidas en micromuestras
- * obtener rangos lineales mayores.

Por otro lado, los principales inconvenientes de la técnica radican en:

- * necesidad de utilizar una instrumentación compleja
- * la teoría no está suficientemente desarrollada y es difícil sistematizar el efecto de un gran número de variables.

Desde el punto de vista de la EAMFG, la utilización de la LT es una alternativa ideal para conseguir un aumento de sensibilidad, motivo por el cual se ha considerado, en esta memoria, el estudio de las posibilidades analíticas de la técnica. Sin embargo, para provocar la LT en una muestra gaseosa de hidruros es necesario utilizar como haz de bombeo un láser de excímero, que son los únicos que actualmente son capaces de emitir en zonas espectrales por debajo de 220 nm (ver tabla 3.1), ya que el de nitrógeno lo hace a longitudes de onda muy superiores. Este tipo de fuentes de radiación son de alto costo y fue imposible disponer de un láser de estas características para realizar los estudios necesarios (tan solo fue posible acceder a un láser de Ar y a otro de He-Ne), lo que unido a la poca información que se tiene sobre la producción de lente térmica en fase gas, hizo desestimar la idea de estudiar la determinación de hidruros directamente por LT en fase gas.

Sin embargo, una forma de adecuar la investigación que se pretendía desarrollar a la instrumentación disponible, sin perder de vista el objetivo de estudiar las posibilidades que ofrece la EAMFG, es combinar el proceso de GH con una preconcentración de los mismos en una disolución. Dicha disolución debe ser de algún reactivo que forme con el analito un complejo que absorba en la zona de actuación de los láseres.

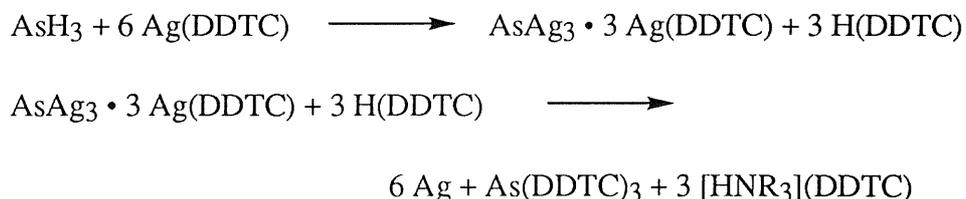
Tabla 3.1 Tipos y características de los láseres de uso común en espectroscopía

Tipo	Nombre	Longitud de onda
Estado sólido	Rubí	694.3 nm
	Nd:YAG	1064 nm
	Nd:Glass (silicato)	1062 nm
	Er:YLF	850 nm, 1.73 μm
	Ti:zafiro	670-1100 nm
Cristalino	Centros de color	1.43, 1.58, 2.3-3.5 μm
Semiconductor	GaAlAs	750-905 nm
	InGaAsP	1100-1600 nm
	GaInP	675 nm
Colorante	Bombeado por excímeros, nitrógeno, Nd:YAG, Nd:Glass	300-1000 nm (sintonizable)
	Bombeado por lámpara de pulsos	340-940 nm (sintonizable)
	Bombeado por láser iónico	400-1000 nm (sintonizable)
Excímeros	Fluoruro de argon	193 nm
	Fluoruro de kriptón	248 nm
	Cloruro de xenón	308 nm
	Fluoruro de xenón	351 nm
	Cloruro de kriptón	222 nm
Gas simple	Neón	1.15, 3.39 μm
	Nitrógeno	337.1 nm
	CO ₂	10.6 μm
Gas iónico	Argón	458, 514.5 nm (líneas principales)
	Kriptón	647.1 nm (líneas principales)
	Xenón	540 nm
Basado en el helio	Helio-cadmio	442, 325 nm
	Helio-neón	632.8 nm (líneas principales)
	Fluoruro de hidrógeno	2.6-3 μm
Químico Vapor	Cobre	510, 578 nm
	Oro	628 nm
	Iodo	1.3 μm

B) Reacción cromogénica

Una revisión bibliográfica muestra que la GH seguida de una derivatización cromogénica y posterior determinación espectrofotométrica en fase líquida, es una alternativa que ya ha sido utilizada para la determinación

de varios elementos formadores de hidruros. Los primeros trabajos se remontan a 1952, cuando Vasak y Sedivek²⁰ encontraron que una disolución incolora de dietilditiocarbamato de plata (Ag-DDTC) en cloroformo originaba una coloración naranja, cuando se borboteaba arsina sobre ella, y que se tornaba roja al añadir hidróxido sódico diluido o amoníaco (lo que indicaba que la reacción, fuera cual fuera, se producía mejor en medio alcalino). Estos autores propusieron finalmente un procedimiento para la identificación y determinación de arsénico, en el cuál se generaba arsina mediante reducción con zinc en medio ácido, recogiendo el hidruro en una disolución de dietilditiocarbamato de plata (I) en piridina. La auténtica naturaleza del proceso no se conoce con exactitud, pero se supone que cuando la arsina es borboteada en un medio que contiene el complejo Ag-DDTC en presencia de una base orgánica, el esquema de reacciones que tiene lugar parece ser el siguiente²¹:



donde NR₃ representa a la base orgánica. El color rojo de la disolución ha sido atribuido o bien al complejo de arsénico con DDTC o bien al coloide de plata reducida; medidas realizadas recientemente por espectrometría Raman sensibilizada en superficies (SERS, de las iniciales en inglés Surface Enhanced Raman Spectrometry) indican que la formación del complejo As(DDTC)₃ es probablemente el responsable del color.

El complejo de arsénico en piridina puede ser utilizado para la determinación de cantidades de arsénico del orden del µg (máximo de absorción a 520 nm, ε = 13500 L mol⁻¹ cm⁻¹). Sin embargo los

inconvenientes propios del trabajo con piridina han promovido la búsqueda de disolventes alternativos, búsqueda condicionada además por la relativamente baja solubilidad del reactivo; con estas consideraciones el medio más propuesto por diferentes autores ha sido el cloroformo (la solubilidad del complejo Ag-DDTC en piridina es 2.4 g/100 mL y 1.2 g/100 mL en cloroformo) al que se le adiciona alguna base orgánica para conseguir una acidez adecuada. Respecto a este último punto, Bode y Hachmann²² descartaron las bases orgánicas en estado líquido a temperatura ambiente, debido a su olor desagradable, y sólo consideraron las bases orgánicas sólidas, tales como brucina, piperazina, l-efedrina y o-fenantrolina. Estos autores encontraron que la base más idónea era la l-efedrina, que originaba un máximo de absorción a 505 nm con $\epsilon = 15000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, siendo adecuada para la determinación de arsénico en el intervalo de concentraciones entre 0.5 y 40 μg . El método ha sido utilizado por otros autores para la determinación de As en diferentes tipos de muestras²³⁻²⁴, así como de bismuto²⁵, utilizando en esta ocasión dimetilformamida como disolvente orgánico. El procedimiento se ha aplicado igualmente a la determinación secuencial de arsénico (III) y arsénico (V), controlando el pH de la disolución reductora²⁶.

Diversos autores han indicado la interferencia del antimonio en la determinación de arsénico por esta técnica, hecho que puede ser utilizado para la determinación simultánea de arsénico y antimonio²⁰. El estudio más completo fue realizado por Merry y Zarcinas²⁷; estos autores encontraron que los máximos de absorción de los compuestos que se forman al reaccionar arsénico y antimonio con Ag-DDTC en piridina se encuentran a 530 nm y 504 nm, respectivamente, siendo sus absorptividades molares 15000 y 25000 $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y desarrollaron un procedimiento basado en la medida de la absorbancia de las disoluciones a dos longitudes de onda.

Como conclusión, la reacción indicada anteriormente posee una serie de características prometedoras para desarrollar un procedimiento analítico en espectrometría de lente térmica, que se pueden resumir en:

* La cromaticidad del compuesto formado indica la fuerte absorción de la radiación de 514.5 nm del láser de argón.

* El alto rendimiento de la reacción de generación del hidruro, que asegura una cuantitividad de este proceso incluso para bajas concentraciones de analito.

* Las disoluciones de Ag-DDTC en piridina son amarillas, pero haciendo uso de cloroformo en presencia de una base orgánica, se obtienen disoluciones incoloras del complejo de plata (I), lo que eliminaría, en teoría, la señal de LT del blanco. Sin embargo, a este respecto es importante indicar que en disolventes que poseen buenas propiedades termo-ópticas, como es el cloroformo, una disolución con una absorbancia muy baja puede dar lugar a una elevada señal de LT, por lo que a la larga este puede ser un factor limitante en el LD finalmente obtenido.

3.1.2. APARATOS Y REACTIVOS. PROCEDIMIENTO.

A) Aparatos

Sistema de Lente Térmica

El instrumento de LT fue construido en el laboratorio utilizando elementos en parte comerciales y en parte diseñados y construidos por Ramis y col.²⁸. Se diseñó de acuerdo con la configuración más usual de bomba-prueba de haces coaxiales. Un esquema del espectrómetro de LT se muestra en la figura 3.1.

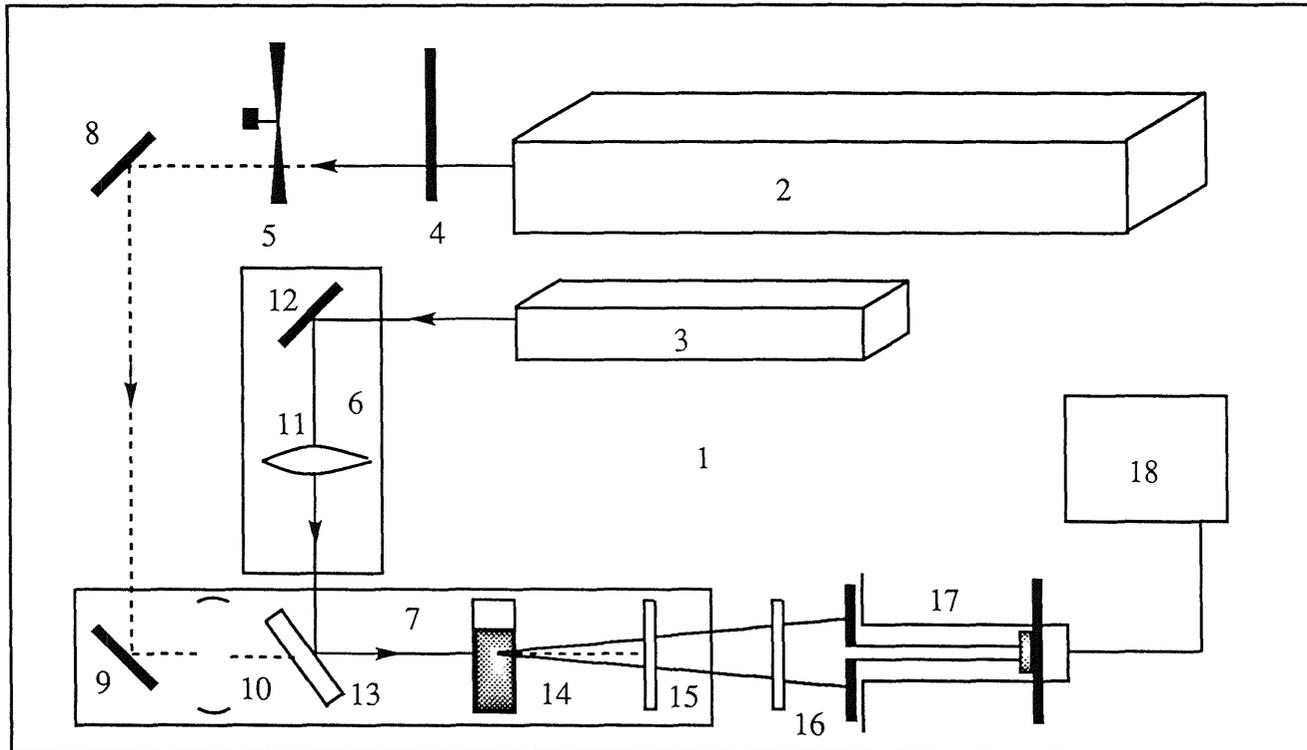


Figura 3.1. Esquema del espectrómetro de lente térmica: 1, tablero óptico; 2, láser de bombeo; 3, láser de prueba; 4, obturador manual; 5, modulador de haz; 6-7, bancos ópticos de perfil bajo; 8-9, espejos dicróicos; 10-11, lentes; 12, espejo plano; 13, divisor de haz de película; 14, soporte de la cubeta; 15, filtro interferencial de paso alto; 16, filtro de gelatina de paso alto; 17, tubo de aislamiento óptico que sostiene la máscara de entrada (parte frontal) y el fotodiodo (parte posterior); 18, registrador x-tiempo, amplificador sincrónico u ordenador. Las distancias no están reproducidas a escala.

Fuentes de radiación

* Como fuente de radiación de bombeo se utiliza un láser de Ar^+ (2) de 4 W (Spectra-Physics, modelo 2016-04), y como láser de prueba (3) uno de He-Ne de 5 mW (Spectra-Physics, modelo 105) emitiendo a 632.8 nm. Ambos láseres se dejan estabilizar durante al menos 10 minutos antes de realizar cualquier medida.

* Para modular el haz de bombeo se utiliza un modulador mecánico (5) Stanford, modelo SR 540, accionado por un motor de corriente continua y retroalimentado por un par LED-fotodiodo. Así mismo, se coloca un obturador manual (4) junto al extremo de la cabeza del láser de bombeo, delante del modulador de haz, para poder bloquear el haz en cualquier momento.

Elementos Ópticos antes del compartimento de muestras

* Los elementos ópticos colocados antes del compartimento de la muestra son:

.- Dos lentes biconvexas simétricas (10-11) de vidrio Crown, de 100 y 200 mm de distancia focal. Para conseguir un mayor gradiente térmico, se utiliza la de menor distancia focal para enfocar el haz de bombeo en el seno de la muestra.

.- Espejos dicróicos (8-9), con un alto poder de reflexión, para direccionar el haz, optimizados a 514.5 nm y con un ángulo de incidencia de 45° .

.- Espejo plano (12) de 28 mm de diámetro.

.- Divisor de haz de película plástica (13) de nitrato de celulosa de 5 μm de espesor y forma elíptica, sin recubrimiento, para hacer ambos haces coaxiales en la región de la muestra.

Compartimento de muestras

* El compartimento de muestra esta constituido por una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico (Hellma 1000-QS) y un soporte Shimadzu modificado en el laboratorio (14).

Después del compartimento de muestras

* Una vez atravesada la muestra, se coloca un filtro de interferencia (15) de paso alto de 560 nm , para eliminar la radiación de bombeo no absorbida, y un filtro rojo de gelatina (16) Kodak n° 29, que elimina la radiación por debajo de 560 nm.

* A continuación se coloca un tubo (250 mm de longitud y 30 mm de diámetro) (17) a cuyos extremos se soldaron dos placas de 70 x 70 mm², recubriéndose el conjunto con pintura negra mate. La caja conteniendo el fotodiodo y sus conexiones se une a la placa posterior. Se utiliza una rendija en posición horizontal, a través de la cual pasa la señal al detector.

* El detector, un fotodiodo de silicio (Centronic OST-15) se dispone en el interior de una caja metálica de 5.5 x 2.5 x 2 cm³, en la que se practicaron cuatro orificios para la entrada de la radiación, una salida NBC y dos conectores hembra del tipo banana. Estos tres últimos se utilizan para llevar directamente la señal al registrador. Se acondicionó la señal de salida con la ayuda de un amplificador operacional, para convertir la corriente en voltaje y aumentar en gran medida la impedancia de salida. Con ello se reduce el ruido y se tiene la posibilidad de llevar a cero la corriente de fondo.

* Para recoger la señal se utiliza un ordenador PC/AT (18), provisto de una tarjeta de adquisición de datos DAS-8 de MetraByte Corp. La velocidad máxima de adquisición de datos es de 4000 s^{-1} , aunque en este trabajo se ha empleado una velocidad de 1000 s^{-1} , lo que permite el excelente seguimiento de la señal fototérmica, para un amplio intervalo de frecuencias de bombeo. La adquisición de las señales y su tratamiento se ha hecho utilizando el programa AUTOTLS (Automatic Thermal Lens Spectrometry), elaborado en el laboratorio, escrito en QuickBASIC y fusionado con las subrutinas de lenguaje máquina de la interfase DAS-8 al ser compilado²⁹. El programa contiene diversas subrutinas que permiten al usuario seleccionar los parámetros del sistema y tratar los datos.

Otros aspectos importantes del diseño

Para obtener buenas señales de LT es necesario hacer hincapié en algunos aspectos, como son el alineamiento de los haces de ambos láseres, su coaxialidad y la orientación de la cubeta de medida.

1) De la calidad del alineamiento de la radiación de ambos láseres depende la sensibilidad obtenida. Una pequeña modificación en el alineamiento puede suponer una diferencia de sensibilidad de más de un orden de magnitud. Para conseguir un buen alineamiento, los haces deben ser coplanares, y todos los elementos ópticos deben estar perfectamente centrados y alineados en las dos direcciones, vertical y horizontal. El alineamiento se llevó a cabo de forma sistemática, elemento por elemento, manteniendo una altura de 265 mm sobre la superficie de la mesa con ayuda de un gramil.

2) Los haces deben ser perfectamente coaxiales, al menos durante el recorrido por el interior de la muestra. Para conseguir este alineamiento fino en la región de la cubeta, se utiliza una disolución de rojo de metilo y se

observa el efecto de LT sobre el detector. Se corrige ligeramente el alineamiento actuando sobre la posición de la lente y los espejos que gobiernan el haz de bombeo, hasta conseguir un efecto fototérmico circular, lo más simétrico posible.

3) Como ya es conocido, en cualquier serie de experiencias se debe tener especial cuidado de utilizar siempre la misma cubeta, y en la misma posición; en caso contrario pueden aparecer fenómenos de irreproducibilidad en las medidas.

Sistema de generación y preconcentración

La generación de hidruros se ha realizado utilizando el sistema mostrado en la figura 3.2. El sistema consta de tres partes : 1) recipiente de generación o generador, 2) trampa de agua y 3) recipiente de almacenamiento o recogida del hidruro formado.

1) Como generador se ha utilizado un matraz tipo erlenmeyer de Pyrex de 15 mL de capacidad, cerrado herméticamente y que dispone de tres orificios (para la entrada de gas portador, la entrada de agente reductor y la salida de los gases formados, respectivamente). La generación se ha realizado con agitación continua, lo que favorece la formación del hidruro, tal y como ya ha sido comentado en un capítulo anterior.

2) Se coloca una trampa de agua para evitar que esta llegue a la disolución de Ag-DDTC. Dicha trampa consiste en un tubo en U (25 mL de capacidad aproximadamente) de la forma indicada en la figura, relleno de anillos Raschig, e inmerso en un baño de hielo picado y sal (-10°C aproximadamente).

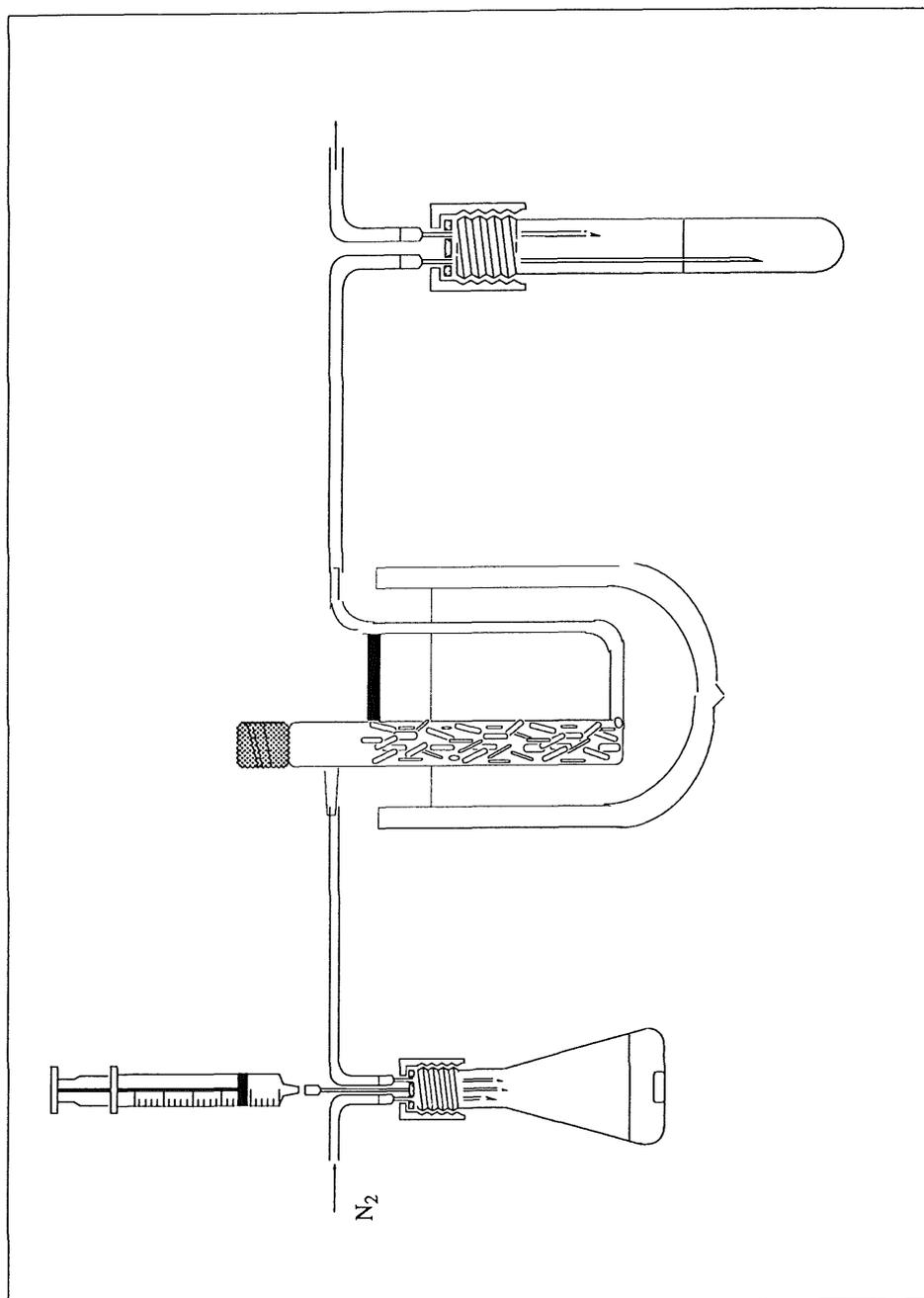


Figura 3.2. Sistema de generación y recogida de hidruros

3) El recipiente de recogida del hidruro, que es donde se encuentra la disolución de Ag-DDTC, es un tubo de ensayo roscado de 15 mL. En el tapón hay dos orificios, uno por el que entran los hidruros generados a través de un tubo capilar; y otro por el que salen al exterior los gases no retenidos.

B) Reactivos

Disolución patrón de arsénico (III), 1000 µg/mL, preparada por disolución de As₂O₃ (Merck) en NaOH 5 M, neutralizada con HCl 5 M y diluida con HCl 0.5 M.

Disolución patrón de antimonio (III), 1000 µg/mL, preparada por disolución de tartrato de antimonio y potasio hemihidratado [K(SbO)C₄H₄O₆ · 1/2H₂O, Merck] en agua y acidificada con HCl 0.5 M.

Disoluciones de tetrahidruroborato de sodio (III) (NaBH₄) obtenidas por disolución del reactivo sólido en agua bidestilada. Estas soluciones se prepararon inmediatamente antes de ser utilizadas.

Ag-DDTC sólido preparado a partir del procedimiento de Powers y col.³⁰, a partir de AgNO₃ (calidad p. a. Panreac) y dietilditiocarbamato de sodio (Na₂DDTC·3H₂O, calidad p. a. Merck), tal y como se describe en el anexo 3.1.

Disoluciones de etanolamina (calidad p. a., Scharlau), dietanolamina (purísima, Scharlau) y trietanolamina (purísima, Carlo Erba) 0.01 M, preparadas en cloroformo (calidad para HPLC, estabilizado con etanol del 0.5%, Panreac).

Disolución acuosa de dicromato potásico (purísimo, Panreac) 8.4 x 10⁻⁴ M.

A lo largo de todas las experiencias se utilizó agua destilada y desionizada (desionizador Barnstead, Sybron, Boston, MA, USA).

Anexo 3.1 Preparación de Ag-DDTC

El Ag-DDTC sólido se prepara por adición lenta de una disolución acuosa 0.1 M de AgNO_3 sobre un volumen igual de otra disolución acuosa 0.1 M de $\text{Na}_2\text{DDTC} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con agitación continua y vigorosa. Se filtra en placa porosa, el precipitado se lava tres veces con agua y finalmente se seca a vacío a temperatura ambiente.

C) Procedimiento

Generación y recogida del hidruro

En el recipiente de recogida se colocan 5 mL de una disolución clorofórmica de Ag-DDTC (1.5×10^{-4} M) y dietanolamina (9×10^{-3} M).

En el generador se colocan 10 mL de muestra en medio HCl 0.25 M. Una vez roscado el erlenmeyer, puesto en marcha el agitador y conectado el gas portador (N_2 , 42 mL/min), se añade 1 mL de NaBH_4 al 5% (m/v) gota a gota. Finalizada la inyección del agente reductor se deja borbotear el gas sobre la disolución de recogida durante 5 minutos. Transcurrido este tiempo, el recipiente de recogida se cierra herméticamente hasta realizar la medida correspondiente.

Seguidamente, se sustituye el generador y el tubo recolector por otros vacíos de las mismas características, realizándose la purga del sistema con nitrógeno. El circuito se mantiene en estas condiciones durante unos minutos antes de realizar la siguiente generación, para asegurar así la eliminación de cualquier posible resto de hidruro en las partes no sustituidas (tapas, agujas y trampa de agua). El dispositivo se encuentra ya en condiciones de repetir una nueva generación.

Medida

Una vez finalizada la generación, se procede a la medida de la señal analítica, transfiriendo el contenido del tubo de recogida a la cubeta de cuarzo (de 1 cm de paso óptico). Al sustituir una disolución por otra, la cubeta se lava con agua ultrapura, se enjuaga con etanol y se seca con aire caliente.

Debido a la dificultad de reproducir exactamente la potencia de bombeo y el alineamiento óptico del sistema, y dada la necesidad de comparar las señales obtenidas en series distintas, realizadas a menudo en diferentes días, es necesario utilizar una disolución de referencia. Como tal se ha utilizado una disolución de dicromato potásico 8.4×10^{-4} M, cuya señal de LT se mide inmediatamente antes y después (S_{ref1} y S_{ref2}) de cada medida de la disolución problema (S_i). Se calcula la media entre los dos valores obtenidos para la disolución de referencia, y se divide la señal de la disolución problema por dicha media, obteniéndose así lo que se denomina señal normalizada:

$$S_{norm} = \frac{S_i}{\frac{S_{ref1} + S_{ref2}}{2}} \quad [3.1]$$

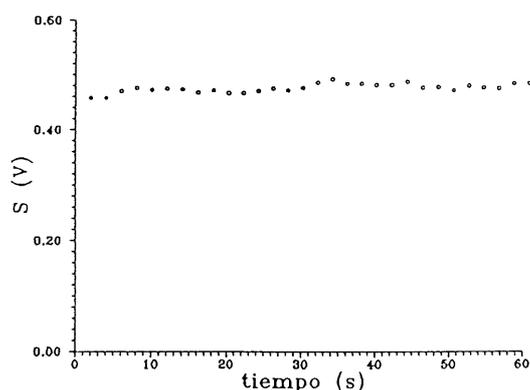
La corrección fue particularmente necesaria para comparar experiencias realizadas antes y después de limpiar la óptica y realinear el instrumento de lente térmica.

A lo largo de todas las experiencias se han utilizado dos cubetas, una para la disolución de referencia y otra para todas las disoluciones muestra.

Tras ajustar la potencia del láser de bombeo, y transcurridos unos 10 min desde su puesta en funcionamiento, para así estabilizar su potencia, se ajusta la frecuencia del modulador de haz, (4 Hz para todas las

determinaciones) y el tiempo de medida de cada disolución (60 s, en todos los casos).

Debido a que la lente térmica se forma intermitentemente, al detector llega una señal discontinua. Con el fin de evitar errores, se toman dos puntos por segundo durante 60 s para cada medida, calculando la intensidad del efecto fotométrico como el promedio de dos lentes térmicas consecutivas. Por lo tanto, para cada disolución se obtienen 30 puntos a lo largo de un minuto, como se muestra en la figura 3.3. Estos datos se almacenaron en un fichero, para después realizar su procesamiento.



<i>NP</i>	<i>Media</i>	<i>S</i>	<i>CV</i>
25	0.47524	0.00538	1.13%

Figura 3.3. Puntos obtenidos en la medida de una disolución durante un minuto. NP=nº de puntos utilizados en el cálculo de la media.

Los datos obtenidos son sometidos a un test de rechazo de puntos denominado "ts" y posteriormente se calcula la media y la DE. La forma de representación de los valores es la que se indica en la figura 3.3, donde NP representa el número de puntos que han sido utilizados para obtener cada media.

3.1.3. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS

A) Selección del disolvente

Como ya se ha indicado en la introducción, la piridina fue utilizada inicialmente por algunos investigadores como medio en la reacción entre arsina y Ag-DDTC, pero posteriormente fue descartada por su olor desagradable; en LT es también inadecuada por su absorbancia residual en la zona de trabajo. En su lugar se ha elegido cloroformo en presencia de una base orgánica (necesaria para obtener medio básico), medio en el que la absorbancia de la disolución resultante es considerablemente menor.

Es importante remarcar la influencia que tiene la calidad del cloroformo sobre la señal de LT de fondo. Se han realizado ensayos con cloroformo de tres calidades distintas, obteniéndose las señales correspondientes con una potencia de bombeo de 100 mW. Los disolventes utilizados han sido: cloroformo estabilizado con etanol (~ 0.5%) para CL, cloroformo estabilizado con etanol (~ 0.5%) para HPLC y cloroformo estabilizado con amileno (~ 50 ppm) para HPLC; los valores normalizados de la señal LT correspondientes a los tres fueron 0.12, 0.09 y 0.09, respectivamente. Se ha seleccionado el cloroformo estabilizado con etanol para HPLC ($S_{\text{norm}} = 0.09$) por ser de uso más habitual.

B) Concentración de Ag-DDTC y elección de base

Ya se ha insistido repetidas veces en la necesidad de adicionar una base orgánica para lograr de forma efectiva la reacción cromogénica entre la arsina y el Ag-DDTC en cloroformo. Se han realizado pruebas en este sentido, y en la figura 3.4 se pueden observar los espectros de absorción molecular (obtenidos con un espectrofotómetro) correspondientes a dos disoluciones de Ag-DDTC en cloroformo en ausencia de base orgánica. En una de ellas se ha

borboteado arsina y en la otra no, y aunque en efecto se observan diferencias entre ambos, prácticamente el espectro no se ha modificado después del borboteo del hidruro. Esto demuestra la necesidad de un medio básico para producir la reacción.

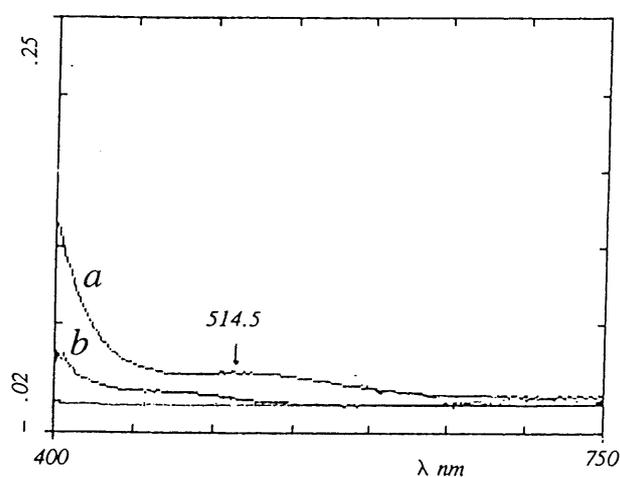


Figura 3.4. Espectro correspondiente a una disolución de recogida en ausencia de base orgánica: a) tras la generación de arsina, y b) sin generación.

Algunos autores sugieren la posibilidad de utilizar cloroformo en presencia de bases orgánicas²³, como por ejemplo etanolamina (EA). En este trabajo, para ampliar el abanico de posibilidades se han empleado también dietanolamina (DEA) y trietanolamina (TEA). La selección de la base orgánica a utilizar se ha realizado a partir de los espectros de absorción molecular UV-visible (obtenidos con un espectrofotómetro) del compuesto formado al reaccionar la arsina con Ag-DDTC en los diferentes medios básicos. Los espectros de la figura 3.5 corresponden a disoluciones de recogida en presencia de las tres bases orgánicas mencionadas; como se puede apreciar,

hay un ligero desplazamiento espectral en función de la base utilizada (523, 521 y 527 nm para la etanolamina y dietanolamina y trietanolamina respectivamente). Respecto a los valores de absorbancia obtenidos, se aprecia que conforme se incrementa la señal debida al complejo, se incrementa también la señal del blanco, por lo que, en principio, no es descartable la utilización de ninguna de las tres bases, continuándose por tanto el estudio con las tres.

Las condiciones con las que se han obtenido los espectros anteriormente indicados han sido las siguientes: generación del hidruro a partir de 20 mL de disolución de arsénico de 0.5 $\mu\text{g/mL}$ y se recolección sobre 10 mL de una disolución de Ag-DDTC 1.5×10^{-2} M en cloroformo que contenía una concentración de base 9×10^{-3} M, concentración de base escogida en función de los estudios de Bode y Hachmann²² (figura 3.6), en los que se indica que una concentración de base en el intervalo 10^{-3} - 10^{-2} M es suficiente para alcanzar el máximo valor de absorbancia tras la reacción de la arsina con el complejo Ag-DDTC. Estos resultados se consideran suficientemente concluyentes como para hacer innecesario un nuevo estudio del efecto de la concentración de base sobre la señal analítica, considerándose adecuada para el resto del estudio una concentración del orden de 10^{-2} M.

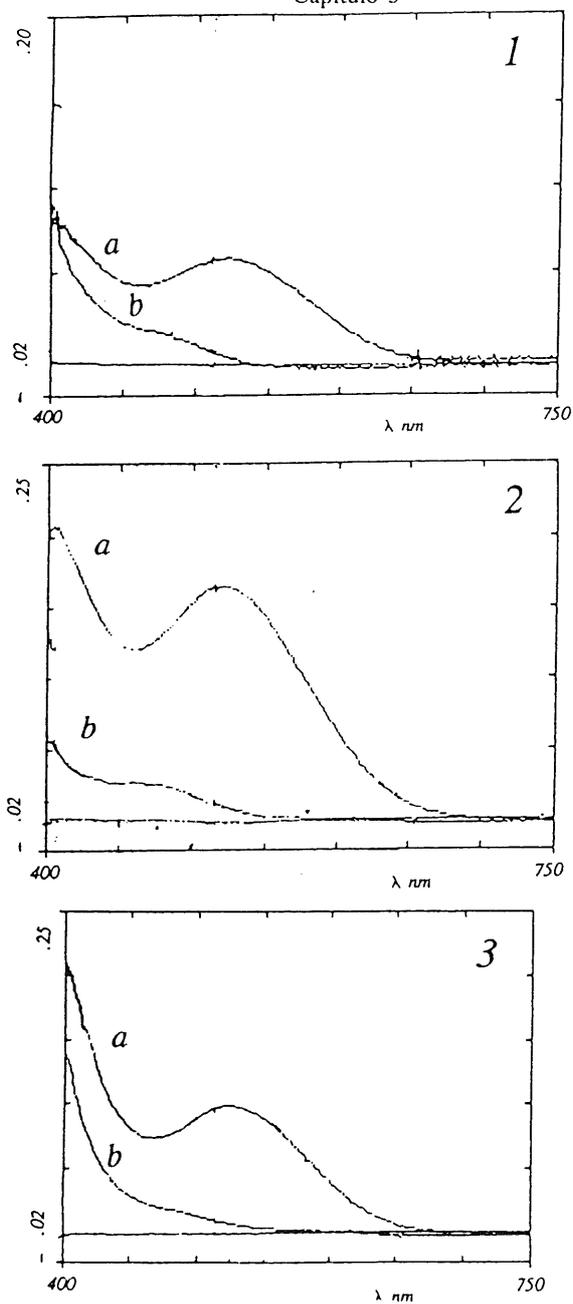


Figura 3.5. Espectros correspondientes a disoluciones de recogida en presencia de diferentes bases orgánicas: 1) EA, 2) DEA y 3) TEA, tras la generación de arsina (a), y sin generación (b).

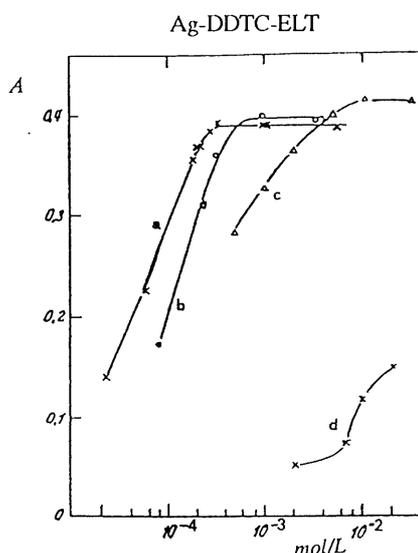


Figura 3.6. Absorbancia vs concentración de base para la disolución clorofórmica en presencia de diferentes bases: a) brucina, b) piperazina, c) l-efedrina y d) o-fenantrolina.

En la bibliografía³¹ se recomienda una concentración del complejo Ag-DDTC de 1.5×10^{-2} M. Dicha concentración es adecuada en espectrofotometría, pero proporciona una señal de fondo muy elevada en LT, que incluso satura el detector. Por ello, se ha estudiado detenidamente la influencia de la concentración de Ag-DDTC sobre la señal de fondo. Dicho estudio se ha realizado con las tres bases orgánicas elegidas y a diferentes potencias de bombeo (el efecto de la potencia de bombeo sobre la señal analítica se comentará posteriormente, pero es de gran importancia sobre la sensibilidad y la posibilidad de saturación del detector).

Como en otras técnicas analíticas, en ELT el límite de detección está fuertemente condicionado por la señal del blanco de referencia y es esencial encontrar unas condiciones que minimicen este valor. Es por ello que en un primera experiencia, se ha estudiado el efecto combinado del tipo de base orgánica/potencia de bombeo/concentración de Ag-DDTC sobre la señal de blanco. En la tabla 3.2 se recogen los valores de la señal obtenida, de los que se desprende:

Tabla 3.2. Señal de fondo en presencia de distintas bases orgánicas.

Ag-DDTC (M)	Potencia de bombeo (mW)		
	100	50	25
	Etanolamina		
0	0.07	0.06	0.05
1.5×10^{-5}	0.08	0.06	0.05
1.5×10^{-4}	0.12	0.09	0.07
7.5×10^{-4}	0.22	0.13	0.09
	Dietanolamina		
0	0.04	0.04	0.04
1.5×10^{-5}	0.07	0.05	0.04
1.5×10^{-4}	0.10	0.08	0.06
7.5×10^{-4}	0.23	0.12	0.08
	Trietanolamina		
0	0.05	0.04	0.04
1.5×10^{-5}	0.06	0.05	0.04
1.5×10^{-4}	0.10	0.06	0.05
7.5×10^{-4}	0.21	0.11	0.08

* El tipo de base orgánica prácticamente no afecta sustancialmente a la señal obtenida

* La señal aumenta con la potencia de bombeo, situación lógica si que considera el origen de la señal de LT. El aumento es aproximadamente lineal, si se mantiene el resto de las condiciones constantes y sólo se modifica la potencia de bombeo.

* Para una misma potencia de bombeo, la señal de lente térmica aumenta apreciablemente con la concentración del complejo Ag-DDTC. A modo de comentario es importante significar que la absorbancia de la disolución de Ag-DDTC más concentrada de las ensayadas, medida con un espectrofotómetro, es prácticamente nula, pese a lo cual la señal de LT es muy elevada. Esto pone de manifiesto la alta sensibilidad que se consigue con LT y la necesidad de estudiar en profundidad un blanco de referencia adecuado.

La conclusión más importante de este estudio es que se debe trabajar con la concentración más baja de reactivo posible. Una concentración baja, sin embargo, determinará también cual es el límite de detección, puesto que a menor concentración de reactivo la cantidad de formación del complejo será menor. Para evaluar hasta que punto se puede bajar la concentración de reactivo consiguiendo una reacción cuantitativa del arsénico, se ha realizado un estudio consistente en realizar la generación con una elevada concentración de As(III), reteniéndolo sobre una elevada concentración de reactivo, y posteriormente ir diluyendo esta disolución con el disolvente.

Para ello, se generó la arsina a partir de 10 mL de una disolución de arsénico de 500 ng/mL (5 µg totales), y se hizo borbotear sobre 5 mL de disolución de recogida ([Ag-DDTC]= 1.5×10^{-2} M en presencia de dietanolamina). Se realizó la misma operación con 10 mL del blanco de reactivos. De las disoluciones en las que se recogió la arsina se tomaron alícuotas de 0.01, 0.05 y 0.1 mL, utilizando una micropipeta, que se llevaron posteriormente a un volumen de 5 mL con una disolución de DEA en cloroformo a la concentración habitual de trabajo. Puesto que al realizar las diluciones disminuyó en igual proporción la concentración del reactivo Ag-DDTC, se realizó también un blanco para cada una de ellas. En la tabla 3.3 se

muestran las señales obtenidas. Las concentraciones indicadas corresponden a las disoluciones finales.

Tabla 3.3. Señales obtenidas por dilución con cloroformo en presencia de dietanolamina

Arsénico (ng/mL)	Ag-DDTC	Señal	Señal blanco	<u>Señal neta</u> [As(III)]
2	3×10^{-5}	0.15	0.11	0.02
10	1.5×10^{-4}	0.46	0.17	0.03
20	3×10^{-4}	0.65	0.25	0.02

De los resultados mostrados en la tabla el más interesante es el que corresponde al valor Señal Neta/[As(III)] (que sería el equivalente a la absorptividad específica en EAM), del que se desprende que la constante de formación del complejo es lo suficientemente alta como para conseguir una cuantitividad en la formación del complejo de As(III) trabajando con concentraciones de reactivo elevadas y con concentraciones bajas, y que es posible llegar a determinar o, cuando menos a detectar, concentraciones de As(III) tan bajas como 2 ng/mL a pesar de la alta señal de los blancos. Este estudio permite también obtener una primera aproximación sobre la concentración de reactivo más adecuada.

C) Tiempo de reacción

Se ha realizado un estudio para comprobar si la señal analítica depende del tiempo transcurrido desde el momento en que se realiza la generación hasta que se efectúa la medida correspondiente. Para ello se hizo un estudio en el que manteniendo constante el resto de los parámetros que afectan a la señal (concentración de Ag-DDTC, contenido en etanolamina o dietanolamina

y tiempo de generación), se fue variando el tiempo de reacción desde 0 hasta 60 min.

Los valores obtenidos a diferentes tiempos de espera se reflejan en la tabla 3.4. Como valor a $t = 0$ se ha tomado el primer valor que se pudo obtener inmediatamente después de la generación; en realidad, se trata de un tiempo indeterminado, siempre inferior a 1 min.

Tabla 3.4. Influencia del tiempo transcurrido tras la generación de la arsina hasta la medida de la señal de lente térmica.

Tiempo (min)	Étanolamina	Dietanolamina
0	0.54	0.66
1	0.67	0.79
5	0.63	0.66
10	0.57	0.70
15	0.54	-
30	0.69	0.73
31	0.73	0.79
60	0.66	0.77
	0.63 ± 0.07	0.73 ± 0.05

De los resultados se desprende que el tiempo transcurrido tras la generación de la arsina, al menos cuando éste es inferior a una hora, no influye en el valor de la señal normalizada.

También se puede deducir que la señal de LT es algo más precisa y significativamente mayor (un 15%) cuando se trabaja con dietanolamina como base orgánica, lo que permite tomar una decisión definitiva sobre el tipo de base a utilizar en el resto de los estudios. Aunque experiencias posteriores no parecieron indicar una clara superioridad de la dietanolamina frente a las

otras dos bases, la absorptividad molar del producto de la reacción, en presencia de esta base orgánica, llevaron a considerarla como la más idónea.

D) Reproducibilidad del método

Durante el desarrollo del trabajo se venían observando ciertos problemas de reproducibilidad en los resultados. Puesto que la forma de proceder hasta este momento era realizar varias generaciones y obtener de cada generación un único valor promedio de la señal de LT (con los 5 mL de la disolución de recogida se llenaba la cubeta una vez y se realizaba la medida), se planteó un estudio con objeto de esclarecer, en cierto modo, que grado de imprecisión se debía a motivos instrumentales (reproducibilidad del sistema de LT) y cual a motivos químicos (reproducibilidad del sistema de generación del hidruro y de la reacción cromogénica).

Para verificar esto se realizaron los siguientes estudios:

1) Se tomaron cinco alícuotas de cloroformo (CLF) puro y se midió su señal de LT; a continuación, se introdujeron en la cubeta de medida cinco alícuotas de la disolución de DEA en CLF, obteniéndose también los valores de LT, y, finalmente, se realizó una experiencia similar con cinco alícuotas de una disolución del reactivo (Ag-DDTC, 3×10^{-4} M) en CLF-DEA. En la tabla 3.5 se recogen los valores obtenidos, ya normalizados, acompañados de su DE (es decir, la DE correspondiente a los 30 valores que se toman durante cada medida). Al final de cada columna se muestra la media de las medidas realizadas de cada de disolución.

Tabla 3.5. Dispersión de las señales normalizadas producidas por distintas disoluciones.

Cloroformo	Cloroformo + base orgánica	Cloroformo + base orgánica + Ag-DDTC
0.017±0.002	0.0165±0.0013	0.0639±0.0015
0.016±0.003	0.0176±0.0015	0.046±0.006
0.016±0.001	0.0177±0.0011	0.043±0.009
0.0165±0.0015	0.018±0.002	0.06±0.02
0.016±0.002	0.0185±0.0015	0.053±0.009
0.0163±0.0004	0.0177±0.0007	0.053±0.009

Se observa que las señales correspondientes al CLF y a CLF-DEA son prácticamente iguales, es decir, la presencia de la base apenas aumenta la señal, si bien se incrementa algo la dispersión de las medidas respecto a los datos obtenidos con CLF puro. La adición de Ag-DDTC produce (además de un incremento significativo de la señal) un aumento en más de un orden de magnitud en la imprecisión de las medidas. Como se puede desprender la imprecisión obtenida en estas medidas es solo debida a la medida de LT y no al proceso de generación.

2) Se realizó un nuevo estudio consistente en preparar cinco disoluciones de blanco (Ag-DDTC) sin que mediara proceso de generación alguno y otras cinco medidas en las que el blanco se obtuvo previa generación (tabla 3.6). Como se puede apreciar, el proceso de generación produce un aumento en la señal de LT, pero no conduce a un incremento en la desviación estándar de las medidas. Este resultado es muy interesante puesto que permite

asegurar que la principal fuente de imprecisión es la medida de la señal de LT y no el proceso de generación.

Tabla 3.6. Dispersión de una serie de medidas del blanco de reactivos obtenido mediante generaciones independientes.

nº Generación	Señal
1	0.187±0.006
2	0.171±0.003
3	0.246±0.012
4	0.167±0.011
	0.19±0.04

El aumento del ruido producido en LT puede tener diferentes orígenes pero el mas importante es el aumento de la convección en el seno de la disolución durante el proceso. El ruido convectivo aumenta de forma importante (y no bien conocida) cuando crece la señal de LT. En el anexo 3.2 se comentan las fuentes de ruido en ELT. En este caso, un aumento pequeño de la señal origina un aumento importante del ruido. El escaso o nulo conocimiento que actualmente se tiene de la relación entre el ruido y variables asociadas a la naturaleza de las especies absorbentes y del medio impiden por el momento desarrollar una explicación más fundamentada.

Anexo 3.2 Fuentes de ruido en ELT

Es interesante recordar que la principal ventaja de la ELT, en comparación con la espectrometría convencional es la posibilidad de alcanzar LDs mucho menores. Los bajos LDs son consecuencia de dos factores, la gran sensibilidad y el bajo ruido de fondo. Por ello es importante tener conocimiento sobre las fuentes de ruido.

Existen dos fuentes principales de ruido en ELT, la estabilidad de los láseres y la convección térmica. El nivel de ruido de la primera es muy bajo, a menos que exista convección térmica.

Los movimientos convectivos del líquido en la región de gradiente térmico se pueden observar adicionando una pequeña cantidad de partículas de sílica y proyectando los haces sobre una pantalla. Una representación de tales movimientos se muestra en la figura 3.7. Aparecen dos regiones con fuertes movimientos (arriba y abajo de la lente térmica) y otras dos regiones en calma (a ambos lados). Al aumentar la potencia de bombeo, las regiones en calma se van reduciendo, pero nunca se eliminan.

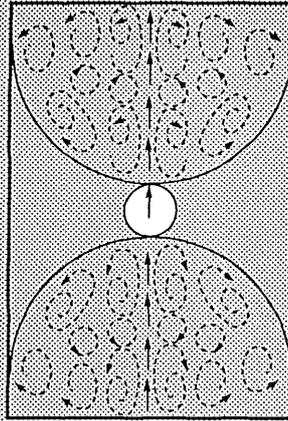


Figura 3.7. Representación de los movimientos convectivos del líquido.

El ruido convectivo se puede atribuir a cambios en la temperatura, intensidad y dirección de la corriente de líquido. Las variaciones locales asociadas al índice de refracción hacen que el haz de prueba sufra deformaciones y cambios en la dirección irregulares. Además, la convección térmica jugaría un importante papel en la disipación del gradiente.

La convección térmica se puede reducir e incluso, en situaciones favorables, podría no ser la fuente de ruido predominante.

La diferencia entre el valor de la señal de LT de la disolución de Ag-DDTC (blanco de reactivos), sin realizar y realizando el procedimiento de generación ($0.25 - 0.05 = 0.20$), se debe probablemente a la presencia de impurezas en las disoluciones de HCl y NaBH₄ (posiblemente As, Sb, Sn u otros

elementos formadores de hidruros). En consecuencia, la mayor parte de la señal del blanco debe atribuirse a las impurezas más que a la absorción del complejo Ag-DDTC. De hecho, cuando se redujo a la décima parte la concentración de Ag-DDTC, esto es, con una disolución 1.5×10^{-5} M, la señal de LT fue de 0.20 ± 0.06 , lo que pone mas de manifiesto la hipótesis indicada.

A partir de estas conclusiones, se ha pensado que para mejorar la precisión y así aumentar la fiabilidad de las determinaciones, sería adecuado trabajar tomando varias medidas (de 3 a 5) de cada disolución de recogida, cambiando cada vez la disolución de la cubeta; de esta manera se evita el ruido de convección que se observaría al realizar varias veces la medida (sin cambiar la disolución de la cubeta). Para poder realizar varias medidas de una misma generación, se aumentó el volumen de disolución de recogida. En este sentido, se realizaron dos experiencias en ausencia y presencia de As. Se tomaron 10 mL de una disolución de As de 100 ng/mL, recogiendo la arsina formada sobre 10 mL de disolución de recogida, con una concentración de Ag-DDTC de 3×10^{-4} M, y del mismo modo se realizaron los blancos correspondientes. Los valores normalizados de la señal de LT así obtenidos se muestran en la tabla 3.7, de la que se deduce que al trabajar de este modo, esto es, tomando cinco medidas de una misma generación, los valores obtenidos con el blanco conducen a una reproducibilidad similar a la del complejo de As. Por lo tanto, realizando varias medidas de la misma generación se consigue mejorar la reproducibilidad. En lo sucesivo se utilizó una disolución de recogida de 10 mL para efectuar varias medidas independientes de la misma disolución, renovando el contenido de la cubeta cada vez.

Tabla 3.7. Reproducibilidad de series de cinco medidas obtenidas utilizando 50 mW de potencia de bombeo.

Blanco de reactivos		Arsénico (100 ng/mL)	
Generación nº 1	Generación nº 2	Generación nº 1	Generación nº 2
0.30±0.02	0.32±0.06	1.40±0.04	1.44±0.04
0.23±0.08	0.24±0.06	1.29±0.03	1.39±0.04
0.25±0.06	0.29±0.04	1.39±0.03	1.35±0.04
0.24±0.06	0.26±0.03	1.44±0.06	1.44±0.02
0.24±0.06	0.36±0.02	1.43±0.04	1.44±0.04
0.25±0.03	0.30±0.05	1.39±0.06	1.41±0.04

E) Potencia de bombeo

Como se desprende de consideraciones teóricas, un aumento en la potencia de bombeo conduce a un incremento de la señal de LT. Sin embargo no es posible predecir si ese incremento esta o no relacionado con la absortividad molar de la especie responsable de la señal, es decir, si el incremento se produce por igual sobre la disolución de complejo de As y sobre el blanco. Se ha diseñado, por tanto, un estudio encaminado a evaluar este efecto.

Este estudio de la potencia de bombeo consiste en preparar dos disoluciones de recogida a dos concentraciones de Ag-DDTC diferentes, 3×10^{-5} y 3×10^{-6} M, sobre las que se realiza la generación de blanco y de As(III), disponiéndose, por tanto, de cuatro disoluciones finales.

Tras la generación y recogida de la arsina, se toman alícuotas de 2 mL de cada una de las disoluciones, que son colocadas en la cubeta de medida, para ser sometidas a un aumento progresivo de la potencia de bombeo. Durante este proceso la cubeta no se mueve del portacubetas, por lo que las medidas no se pueden normalizar con la señal de referencia. A pesar de ello, se controla antes de cada serie de medidas el valor de la disolución de referencia y se comprueba que éste no varíe más del 5%.

Los valores de la señal se representan en la figura 3.8. Para ambas disoluciones, blanco de reactivos y analito, la señal es proporcional a la potencia de bombeo hasta aproximadamente 2 V, momento en el cual se satura el detector.

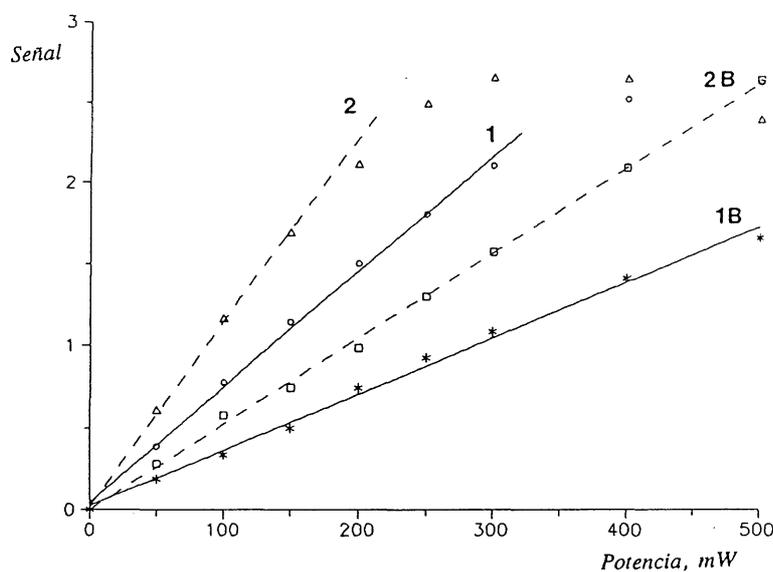


Figura 3.8. Variación de la señal de LT frente a la potencia de bombeo: 1) $[Ag-DDTC]=3 \times 10^{-6}$ M y 2) $[Ag-DDTC]=3 \times 10^{-5}$ M; B) Blanco

Se observa que para una concentración de Ag-DDTC de 3×10^{-5} M se pierde la linealidad a potencias de bombeo menores que cuando la concentración del reactivo es más pequeña. Por otro lado, a la concentración de Ag-DDTC mayor, el valor neto de la señal para cada potencia es mayor. De aquí se desprende que:

* Si se pretende conseguir una alta sensibilidad en la determinación, es recomendable trabajar a una concentración de Ag-DDTC mayor y una menor potencia de bombeo.

* Si lo que se busca es un rango de respuesta lineal mayor, es necesario disminuir ambas, la concentración de Ag-DDTC y la potencia de bombeo.

* Un incremento de diez veces en la concentración de Ag-DDTC produce tan sólo un aumento de un 50% en la pendiente del blanco, lo que parece indicar una cierta dependencia entre el efecto de la potencia de bombeo y la absortividad molar de la especie analizada, aunque esto debería estudiarse con mayor profundidad.

Como consecuencia del estudio realizado se pueden seleccionar unas condiciones óptimas de compromiso, que, en principio son las recomendadas en las que hay un compromiso entre sensibilidad y rango de linealidad, pero que en función de las necesidades del análisis se pueden modificar (tabla 3.8).

Tabla 3.8. Condiciones óptimas

<u>Reacción Cromogénica</u>	
Disolvente	Cloroformo
Ag-DDTC.....	10 mL 3×10^{-4} M
Base orgánica.....	DEA 8.9×10^{-3} M

<u>Condiciones de Generación</u>	
Acidez.....	0.25 M en HCl
NaBH ₄	1 mL al 5% (m/v)
Caudal de N ₂	42 mL/min
Tiempo generación.....	5 min
Generador.....	15 mL
<u>Condiciones Instrumentales</u>	
Potencia de bombeo.....	50 mW
λ del láser de bombeo.....	514.5 nm

3.1.4. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

En las condiciones óptimas mostradas en la tabla 3.8, se ha llevado a cabo un estudio de linealidad entre 5 y 50 ng/mL de As(III), y la recta de calibrado obtenida al realizar el ajuste de los datos por mínimos cuadrados es:

$$S_{\text{norm}} = 0.383 + 0.039 [\text{As}] \quad r = 0.996$$

donde S_{norm} representa la señal analítica normalizada en u.a. y $[\text{As}]$ la concentración de As(III) en ng/mL en la disolución acuosa inicial. El LD obtenido como dos veces la DE del blanco, dividido por la pendiente de la recta de calibrado es de 2.0 ng/mL.

Para rebajar el LD sería necesario utilizar una disolución de recogida, en la que la concentración de Ag-DDTC fuese menor. Se han realizado pruebas en este sentido (concentración de Ag-DDTC sea 3×10^{-5} M y la potencia 50 mW), con los resultados que se aprecian en la figura 3.9 de la que se puede observar que el último punto se aparta de la linealidad respecto al resto de valores, lo que es atribuible a diferentes razones de las ya expuestas en apartados anteriores.

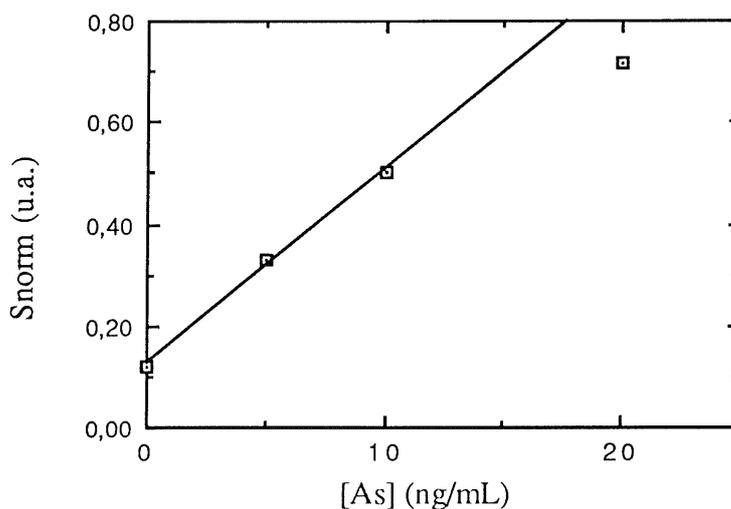


Figura 3.9. Recta de calibrado de arsénico

El ajuste por mínimos cuadrados se realiza sin tener en cuenta este último punto y el resultado es:

$$S_{\text{norm}} = 0.127 + 0.038 [\text{As}] \quad r = 0.998$$

El LD obtenido en esta ocasión es de 1.6 ng/mL. Si se comparan las pendientes de ambas rectas, se desprende que la sensibilidad de la determinación realmente no se mejora, y que en realidad se consigue un desplazamiento de la recta de calibrado hacia valores de concentración menores, por el hecho de reducir la señal del blanco.

La reproducibilidad expresada como desviación estándar relativa (DER) para $n=15$ (5 generaciones y tres medidas de cada una de ellas), con As de 5 ng/mL es del 6.1%. En la tabla 3.9 se resumen las características analíticas para la determinación de As(III).

Tabla 3.9. Características analíticas para la determinación de As(III) y Sb(III) por ELT.

	As(III)	Sb(III)
LD (ng/mL)	3	3.5
Rango Lineal (ng/mL)	5-50	5-50
DER (%)	6.1	5.9

3.1.5. OTROS ESTUDIOS

A) Determinación de antimonio

Tomando como base el método desarrollado, se pensó en la posibilidad de desarrollar un procedimiento para la determinación de antimonio, similar al propuesto para el arsénico en los apartados anteriores. El espectro de la figura 3.10 muestra que al generar estibina a partir de 20 mL de una disolución conteniendo 0.5 $\mu\text{g/mL}$ de antimonio y recogerla sobre 10 mL de una disolución de Ag-DDTC 1.5×10^{-2} M y DEA 9×10^{-3} M en cloroformo, se produce una banda de absorción con un máximo también cercano a 514.5 nm, por lo que el láser de ion argón es adecuado para obtención de señales de LT.

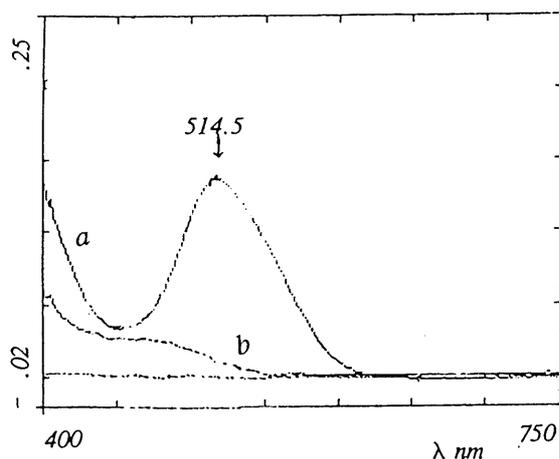


Figura 3.10. Espectro correspondiente a una disolución de recogida [Ag-DDTC]= 1.5×10^{-2} M y DEA 9×10^{-3} M: a) tras generación de estibina, y b) sin generación.

No se han optimizado las condiciones experimentales para llevar a cabo la determinación de antimonio, sino que se han utilizado las ya optimizadas anteriormente para el arsénico. Se ha realizado un estudio de calibración sometiendo a disoluciones ácidas de antimonio (volúmenes de 10 mL) de concentración variable al procedimiento ya indicado, obteniéndose en base a las mismas y utilizando el ajuste por mínimos cuadrados la ecuación de la recta de calibrado:

$$S_{\text{norm}} = 0.350 + 0.034 [\text{Sb}] \quad r = 0.998$$

donde S_{norm} representa la señal analítica normalizada en u.a. y [Sb] la concentración de Sb(III) en ng/mL, en el intervalo comprendido entre 5 y 50 ng/mL.

Los resultados indican que la determinación de antimonio puede realizarse de forma similar a la de arsénico, con una sensibilidad parecida, en base al valor de la pendiente de la recta de calibrado observada. El límite de detección para el Sb(III) es también similar al del As(III). La DER (n=6) para una concentración de Sb de 5 ng/mL es del 5.9%. En la tabla 3.9 se resumen las características analíticas para la determinación de Sb(III).

B) Determinación simultánea de As y Sb

Como punto final de los estudios con ELT y tomando como base el hecho de que tanto el As(III) como el Sb(III) pueden ser determinados por la técnica, se ha evaluado la posibilidad de poner a punto una metodología para la determinación simultánea de ambos elementos en mezclas binarias.

En EAM convencional, la metodología más sencilla para determinar de forma conjunta dos especies absorbentes es el método directo, cuya descripción detallada se indica en un capítulo posterior de esta memoria; sólo indicar ahora que el método parte de tres premisas: **1)** aditividad de las absorbancia; **2)** existencia de dos longitudes de onda a la que los compuestos absorben; **3)** que a esas longitudes de onda los compuestos presenten diferente absorptividad (en realidad estas dos últimas premisas se pueden resumir en una sola).

En LT se podría aplicar una metodología similar. Para ello, sin embargo, es necesario saber si las tres premisas anteriormente enunciadas se cumplen o no.

1) Aditividad de las señales de LT. En principio no se tiene información teórica concreta al respecto, aunque considerando los principios básicos de la técnica, no habría ninguna razón aparente para no asumirlo. En este sentido, pruebas realizadas con disoluciones de As(III), Sb(III) y

mezclas de ambos, empleando el procedimiento de generación y determinación convencional, indicaron que en efecto hay aditividad de dichas señales.

2) Es posible trabajar a dos longitudes de onda de bombeo. Respecto a este segundo apartado es interesante revisar las características de emisión del láser de Ar⁺. Este láser emite no sólo a la longitud de onda de 514.5 nm ("línea verde"), sino que presenta emisión a otras longitudes de onda, de las cuales la siguiente en intensidad corresponde a 458 nm ("línea azul"). Si se compara esta longitud de onda con los espectros de absorción molecular obtenidos tras la reacción cromogénica de As(III) y Sb(III) con Ag-DDTC, se observa que, en efecto, los complejos también presentan absorción a esta longitud de onda, si bien el blanco de referencia presenta también una cierta absorción, superior a la que ofrece a 514.5 nm. De hecho la señal de LT observada para el blanco a esta longitud de onda es casi cinco veces superior a la que presenta a 514.5 nm.

3) Si las señales son linealmente independientes. En el apartado anterior se han mostrado las ecuaciones de las rectas de calibrado para As(III) y Sb(III) cuando se utiliza 514.5 nm como longitud de onda de bombeo. Como se puede ver, las pendientes de estas rectas son bastantes parecidas entre sí, de donde se desprende que ambos compuestos presentan una sensibilidad similar (de hecho los límites de detección observados para ambos compuestos son prácticamente iguales). La diferencia entre ambas pendientes es de tan solo un 10%, que viene a ser del orden de la suma de las DER de los dos compuestos. Para comprobar como son las respuestas de LT de estos dos compuestos trabajando a 458 nm como longitud de onda de bombeo, se han realizado los ensayos que se indican en la tabla 3.9.

Tabla 3. 9. Resultados obtenidos para As y Sb utilizando 458 nm como λ de bombeo

1ª serie			2ª serie		
[As(III)]	[Sb(III)]	señal LT	[As(III)]	[Sb(III)]	señal LT
5	5	0.977	5	5	0.977
5	7.5	1.100	7.5	5	1.086
5	10	1.257	10	5	1.232

Como se ve, se han preparado dos series de ensayos. En la primera, la concentración de As(III) se mantiene constante y se modifica la de Sb(III), mientras que en la segunda es al revés, se mantiene constante la concentración de Sb(III) y se modifica la de As(III). Las ecuaciones de las rectas obtenidas a partir de las señales de LT, son:

$$S_{\text{norm}} = 0.691 + 0.0560 [\text{Sb(III)}] \quad r = 0.997$$

$$S_{\text{norm}} = 0.716 + 0.0510 [\text{As(III)}] \quad r = 0.997$$

Estas ecuaciones manifiestan que ambos compuestos presentan, también a esta longitud de onda, una respuesta similar (las diferencias se cifran en torno al 9%). Esto, indirectamente, quiere decir que las respuestas que ambos compuestos presentan a las dos longitudes de onda de bombeo seleccionadas son linealmente dependientes, lo que impide realizar una determinación simultánea de ambos compuestos en estas condiciones. De hecho, algunas pruebas realizadas en este sentido confirmaron estas predicciones.

No se ha contemplado la utilización de otras posibles longitudes de onda del láser, porque, aún asumiendo que los compuestos si pudieran

presentar diferente respuesta (hecho objetivamente discutible a la vista de los espectros de absorción), hay dos razones que lo desaconsejan: **1)** a esas longitudes de onda se disminuye mucho la sensibilidad, con lo que se perdería la gran ventaja de esta técnica frente a la EAM convencional, y **2)** aparecen en zonas espectrales donde la señal de LT del blanco es presumiblemente mayor.

Por todo ello, se desestimó la posibilidad de realizar determinaciones simultáneas de ambos compuestos.

3.1.6. CONCLUSIONES

De todos los resultados experimentales mostrados a lo largo de este apartado se pueden extraer dos conclusiones importantes:

1) Efectivamente, la ELT es una técnica de alta sensibilidad, que mejora sustancialmente los límites de detección que se obtienen para los dos elementos por EAMFG y por EAM convencional utilizando la reacción cromogénica con Ag-DDTC, aunque el aumento que se produce no justifica en modo alguno, la complejidad de la instrumentación que requiere. Sin embargo, dado que la principal limitación viene impuesta por la señal del blanco, es de suponer que si esta técnica se aplica a los hidruros en fase gas (condiciones en las cuales la señal del blanco debe ser mucho más pequeña), sería posible mejorar, sin ninguna duda, las posibilidades analíticas del método, lo que permite calificar a esta técnica como una alternativa firme para EAMFG.

2) Respecto a la posibilidad de realizar determinaciones simultáneas, aunque los resultados no hayan sido muy positivos, sí que queda de manifiesto la posibilidad de su realización, abriendo también un nuevo camino en las determinaciones por ELT en fase gas.

3.2. ALMACENAMIENTO EN ACETONITRILO: CG-EAM

3.2.1 - INTRODUCCIÓN

A) Determinación de hidruros por CG

Si se exceptúa la espectrometría de emisión atómica por plasma (ICP), la única técnica que ha sido ensayada para la determinación simultánea de hidruros es la CG; aunque tampoco son muy numerosas las referencias en este campo, la bibliografía recoge que este método puede ser adecuado para mezclas de, al menos, cinco hidruros (As, Sb, Se, Sn y Ge). Como en la mayoría de las determinaciones por CG, en el caso de los hidruros, hay también dos aspectos que pueden resultar de especial relevancia en el diseño del procedimiento experimental: **1)** la elección de la columna y **2)** la elección del detector.

1) En cuanto a las columnas cromatográficas utilizadas en la separación de hidruros, se pueden encontrar de diferentes tipos (en función del autor), siendo de eficacia contrastada las de Porapak Q, Silicagel y Carbopack, que generan separaciones muy claras. Así, a modo de ejemplo, utilizando una columna de Silicagel, con un caudal de arrastre de 20 mL/min y estando la columna a una temperatura de 45°C y el detector a 60°C, Skogerboe y Bejmuk³² aprecian unos tiempos de retención para los hidruros de Ge, As y Sb de 5, 9 y 18 min respectivamente. Las temperaturas utilizadas por otros autores son del orden de las comentadas, utilizando algunos de ellos gradientes de temperaturas. Otros ejemplos son, en este sentido, son:

* Kadeg y col.³³ utilizan una columna Porapak Q y obtienen, utilizando temperatura programada (desde 75 hasta 120°C a una velocidad de

8°C/min), el cromatograma que se indica en la figura 3.11. Estos resultados indican, no sólo la posibilidad de separar y determinar hidruros por esta técnica, sino también que a pesar de ser compuestos inestables, los hidruros pueden ser sometidos a temperaturas por encima de 100°C sin sufrir descomposición.

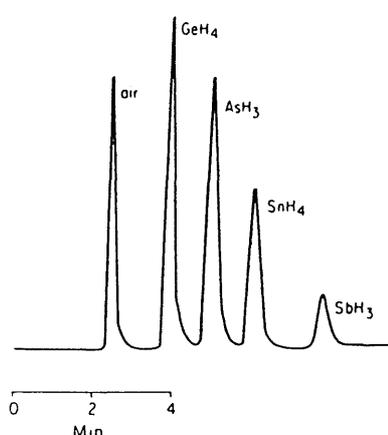


Figura 3.11. Cromatograma de los hidruros de Ge, As, Sn y Sb

* Cutter y col.³⁴ separan As y Sb en una muestra de agua de mar con una columna Carbo-pack B HT 100, obteniendo un cromatograma como el de la figura 3.12.

2) Se han ensayado diferentes tipos de detectores cromatográficos para la identificación y determinación de los hidruros. En la mayoría de los casos aparecen graves problemas de sensibilidad, siendo necesario realizar una preconcentración de los mismos tras la generación. En la tabla 3.11 se indican los detectores convencionales que se han utilizado para ello junto con algunas de sus características.

Tabla 3.11. Detectores convencionales utilizados en CG

Detector	Sensibilidad	Observaciones	Ref.
FID	10 mg As(III)	Interf.óxidos	32
Doble-Llama	5 mg As(III)	----	33
Conductividad térmica	10 ppb Sb(III) 1 ppb As(III) 0.3 ppb Ge(IV)	Retención en He líquido	32
Amperométrico (Oro-poroso)	0.2 ppb As(III) 0.8 ppb Sn(II) 0.2 ppb Sb(III)	Retención en N ₂ líquido	35
Fotoionización	0.75 ppm As(III) 0.3 ppm Sb(III)	Retención en N ₂ líquido	93

Además de los detectores cromatográficos convencionales, también se han utilizado como sistemas de detección para la cromatografía de gases, otros tipos de detectores, como los basados en:

* Técnicas espectrofotométricas atómicas. La filosofía de aplicación es similar a la de los casos anteriores, y supone realizar una generación de los hidruros, retener estos en una trampa de nitrógeno líquido (NL), y posteriormente revolatilizarlos hacia el sistema cromatográfico, en el que se utiliza como detector un espectrofotómetro de absorción atómica. Este tipo de metodología se utiliza bastante cuando se quieren realizar estudios de especiación³⁶⁻³⁹. En ocasiones también se puede utilizar la propia trampa de nitrógeno líquido como columna cromatográfica; para ello, basta con rellenar el tubo en U con el soporte cromatográfico adecuado y someterlo a un calentamiento gradual para la liberación de los diferentes gases⁴⁰⁻⁴², antes de la detección espectrofotométrica.

* Espectrometría de Masas. Las ventajas principales de un espectrómetro de masas como detector en CG son su mayor sensibilidad y especificidad en la identificación de muestras desconocidas o en la confirmación de la presencia de compuestos. Con este sistema se han logrado unos límites de detección de: 1 ppb de Ge, 10 ppb de Sn, 2 ppb de As y 20 ppb de Sb, partiendo de 5 mL de muestra y llevando a cabo una retención previa en NL³³.

A pesar del gran número de sistemas de detección que se han ensayado, ninguna de las referencias consultadas indica la posibilidad de utilizar la EAM UV-visible como sistema de detección en CG, no sólo de hidruros, sino también de compuestos de cualquier otro tipo, considerando que esta técnica podría ofrecer, desde el punto de sensibilidad, resultados tan buenos o mejores que algunos de los sistemas ensayados, e incluso mejores también que la espectrometría de absorción en IR. En este apartado se van a ofrecer los primeros resultados sobre este acoplamiento CG-EAM, utilizando para ello hidruros covalentes volátiles.

B) Almacenamiento de hidruros en un disolvente

Se ha indicado anteriormente que para conseguir buenos resultados en las determinaciones de hidruros por CG se requiere una preconcentración de los mismos, siendo el procedimiento más empleado para ello el almacenamiento en una trampa de nitrógeno líquido. Todo lo que se refiere a la forma de realizar este tipo de almacenamiento y sus características analíticas, se recoge en un apartado posterior de esta memoria (ver capítulo 4). Sin embargo, recientemente estudios realizados en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza⁴³ han demostrado que es posible otro tipo de almacenamiento de estos compuestos.

Este nuevo método consiste en la retención del hidruro en un disolvente orgánico, desde una fase gaseosa; las conclusiones que se pueden extraer de este estudio se indican en el anexo 3.3. Estos resultados manifiestan que es posible realizar la generación de los volátiles y su retención en acetonitrilo, siempre que se evite la utilización de gas portador y se trabaje con concentraciones de tetrahidruro borato adecuadas (este agente reductor forma también hidrógeno, que actúa como gas portador interno). Tomando como punto de partida estos resultados es posible abordar la puesta a punto de un nuevo procedimiento para la determinación de hidruros por CG, consistente en la retención de los mismos en acetonitrilo y su posterior inyección en el sistema cromatográfico, que será el objetivo perseguido en esta parte de la Memoria.

Anexo 3.3 Retención de hidruros en acetonitrilo

- 1.- Queda de manifiesto la posibilidad de combinar la GH con la EAM UV-visible, previa retención del volátil en un disolvente adecuado (acetonitrilo), y abordar la determinación simultánea de dos hidruros.
- 2.- Las condiciones óptimas de generación obtenidas para ambos hidruros son similares: 0.4 M en HCl, 1 mL de NaBH₄ al 3% (m/v) y 10 mL de muestra. En estas condiciones y con el sistema de generación utilizado, no es necesario utilizar gas portador para arrastrar el volátil hasta el disolvente, que se encuentra situado en la cubeta del espectrofotómetro, dado que el propio hidrógeno que se produce durante la reacción actúa como gas portador interno.
- 3.- Se observa una ligera modificación de los espectros de AM, con respecto a los mismos hidruros en fase gas. Los máximos de absorción se desplazan ligeramente hacia longitudes de onda mayores, especialmente en el caso del arsénico. Esto puede ser interpretado, no como un cambio en la forma química del hidruro, sino por el efecto de estabilización del volátil debido a la solvatación por el disolvente.

4.- En las condiciones óptimas se obtienen señales de ambos volátiles 10 segundos después de realizada la generación y estas señales permanecen estables durante 2.5 minutos al menos.

5.- Los intervalos de respuesta lineal (2-25 mg/mL para As y 0.1-25 mg/mL para Sb), y los valores de precisión (4.3% para As y 3.42% para Sb) obtenidos a las longitudes de onda de máxima absorbancia (192 y 198 para As y Sb respectivamente), indican que el método es analíticamente útil.

6.- El método fue aplicado a la determinación conjunta de As y Sb en muestras sintéticas, previa generación de sus correspondientes hidruros. Las concentraciones de ambos elementos encontradas de forma experimental, se correlacionaron bien con las concentraciones reales.

3.2.2 APARATOS Y REACTIVOS. PROCEDIMIENTO

A) Aparatos

* Equipamiento Básico, citado en el apartado 1.4.2.

* Cromatógrafo de Gases Perkin-Elmer F-33 equipado con una columna compacta de baja polaridad (SE-30 sobre Chromosorb 60/80). Con esta columna se han realizado todos los ensayos de optimización de las condiciones; posteriormente se han utilizado otras columnas diferentes para el estudio de la separación cromatográfica. Se dispone de un registrador Perkin-Elmer modelo 56 incorporado al equipo. Igualmente se ha utilizado una jeringuilla de inyección de líquidos de 100 μ L de capacidad (Hamilton SGE 100 A RLC)

* Para el acoplamiento entre el cromatógrafo de gases y el espectrofotómetro se ha utilizado una interfase muy sencilla, que consiste en un tubo de acero de extremada pureza en forma de codo. Uno de sus extremos está provisto de una rosca, que se utiliza para unirlo al cromatógrafo

de gases (previa eliminación del detector FID del que dispone el mismo) y el otro se une directamente a un tubo de Tygon, que se utiliza de enlace con la cubeta del espectrofotómetro (Figura 3.13). Esta interfase es lo más corta posible teniendo en cuenta las dimensiones de los aparatos a unir.

B) Reactivos

Disoluciones patrón de arsénico (III) y antimonio (III) de 1000 $\mu\text{g/mL}$, preparadas como se ha comentado anteriormente.

Disoluciones de tetrahidruroborato de sodio (III) (NaBH_4) obtenidas por disolución del reactivo sólido en agua bidestilada. Estas disoluciones se preparan inmediatamente antes de ser utilizadas.

Ácidos Concentrados (vease 1.4.2)

Acetonitrilo Labscan de calidad HPLC.

C) Procedimiento

El dispositivo utilizado para la generación y recolección de los hidruros se puede ver en la figura 3.14, y se trata de un sistema similar al ya descrito en un apartado anterior (vease 1.4.2), con las siguientes diferencias:

- * El matraz generador es de mayor capacidad (30 mL)
- * La salida del hidruro generado se lleva a un pequeño recipiente en el que se han depositado 50 μL de acetonitrilo.
- * No hay flujo de gas portador.

En el generador se colocan 15 mL de muestra en HCl 0.4 M. A continuación se cierra el erlenmeyer y se inyecta, gota a gota, 1 mL de disolución de NaBH_4 al 3% (m/V). Una vez terminada la adición del reductor se deja un tiempo de 4 minutos, para la libre evolución y transporte de los hidruros, hacia la fase orgánica.

Una vez retenido en acetonitrilo, se toman 30 μL de esa disolución y se inyectan en el sistema cromatográfico (T^{a} inyector= 175°C , T^{a} columna= 100°C y caudal de nitrógeno = 7 mL/min). A la vez que se realiza la inyección, se pone en marcha el programa de medida del espectrofotómetro, similar al programa 2 (Apéndice I), con la diferencia de que los tiempos que configuran el comando MEASURE, son diferentes; se utilizan tiempos de medida más largos (0.9 frente a 0.1 s), frecuencias largas de repetición (1 frente a 0.1 s) y se alarga el tiempo total de la medida. La longitud de onda de medida depende del tipo de experiencia a realizar, pero ha oscilado entre 190 y 196 nm.

3.2.3. ESTUDIO DE LOS DIFERENTES PARÁMETROS

Los resultados previos a los que se ha aludido anteriormente, sugieren que la retención se realiza de forma efectiva cuando el volumen de acetonitrilo utilizado es del mismo orden que el volumen de fase acuosa del que se parte; sin embargo si se quiere conseguir una cierta preconcentración de los hidruros, es necesario que el volumen de fase orgánica sobre el que se recojan sea menor que el de fase acuosa inicial. Ello requiere realizar un nuevo estudio exhaustivo de las condiciones de generación y transporte de los mismos que se adecue a estas exigencias.

De igual manera, si se pretende conseguir la separación de lo volátiles por CG y detectarlos por EAM, se hace necesario realizar también un estudio cromatográfico de las mejores condiciones de trabajo.

En un principio, tanto el estudio de las condiciones óptimas de generación como el de las condiciones cromatográficas, se realizará utilizando el sistema CG-EAM. Con objeto de no manejar muchas variables a la vez, parecería razonable que los ensayos de optimización se realizaran utilizando el

sistema de detección FID del cromatógrafo, dejando el empleo de la EAM para establecer las características finales del método; sin embargo, esto no pudo realizarse por la fuerte señal que el acetonitrilo produce en este sistema de detección, que impide observar las señales de los hidruros.

Es importante indicar que si bien el método persigue la separación y determinación de As(III) y Sb(III), la práctica totalidad de los estudios se han realizado con As(III), asumiendo que el comportamiento del Sb(III) es muy similar. Los resultados que aparecen al final del apartado permiten asumir esta hipótesis.

A) Parámetros de generación

Concentración de NaBH₄. Es necesario optimizar este parámetro, ya que un exceso de NaBH₄ daría lugar a la formación de una gran cantidad de H₂, que provocaría, como ya se ha indicado en el anexo 3.3, un menor tiempo de contacto con el disolvente y, por tanto, una menor retención. Se estudiaron concentraciones entre 0.5 y 5%, encontrándose (para un volumen de fase acuosa de 15 mL) la disolución del 3% como óptima, ya que concentraciones menores llevan a una disminución en la señal, y superiores al 3% producen efectos negativos, en el sentido de que con los hidruros se arrastra algo de fase acuosa, lo que provoca cambios radicales en la capacidad de retención del acetonitrilo. Es importante comentar que, dado que no se utiliza gas de arrastre, no se recomienda la utilización de una trampa de agua, que impediría un transporte efectivo de los gases hacia la fase orgánica.

Volumen de Muestra - Volumen de Acetonitrilo. A pesar de que se están optimizando condiciones de generación y trabajo, específicamente orientadas hacia conseguir generar los hidruros desde el máximo volumen de fase acuosa posible y retener sobre el mínimo volumen de fase orgánica, ambos parámetros están íntimamente relacionados. En este sentido, si se trabaja con

un volumen grande de disolución acuosa, la generación de los volátiles se produce más lentamente, y es previsible que el caudal de gases generado no sea lo suficientemente grande como para conseguir un transporte efectivo del volátil, reduciéndose la señal analítica; esto se podría evitar incrementando la concentración de agente reductor, pero eso provocaría la generación de una mayor cantidad de hidrógeno, lo que perjudica la retención en volúmenes pequeños (la fase orgánica se satura de gases). De nuevo el problema se evitaría trabajando con volúmenes de acetonitrilo grandes, lo que perjudica la sensibilidad del método. En definitiva, hay que buscar una solución de compromiso entre utilizar o volúmenes grandes de ambas fases o volúmenes pequeños.

En principio se tomó la decisión de trabajar con un volumen de fase acuosa de 15 mL, adecuada al volumen de generador que se estaba utilizando y a partir del que se había optimizado la concentración de reductor. En estas condiciones se realizaron ensayos empleando diferentes volúmenes de fase orgánica, considerando como límite inferior el de 60 μ L, que es el mínimo necesario para realizar dos inyecciones (de 25 μ L) en el sistema cromatográfico. Los resultados obtenidos, fueron los que cabría esperar, en el sentido de que al incrementar el volumen, partiendo de 60 μ L, la señal disminuye prácticamente de forma exponencial.

Tomando como volumen de retención óptimo el de 60 μ L, se realizaron ensayos con volúmenes de muestra superiores a 15 mL (manteniendo constante la cantidad de arsénico y de reductor), observándose también en este caso, resultados en la línea de lo que se esperaba, puesto que al incrementar el volumen de muestra, la señal también disminuía de forma drástica. En conclusión, las condiciones óptimas de trabajo se establecieron en 25 mL de fase acuosa y 60 μ L de acetonitrilo.

Tiempo de almacenamiento. En el momento de añadir el agente reductor sobre la disolución ácida de As(III), se produce instantáneamente la generación del hidruro y del H₂. Aún cuando el NaBH₄ se ha adicionado completamente, se observa que durante un tiempo se siguen formando volátiles. Este hecho puede resultar favorable consiguiendo un arrastre más cuantitativo del hidruro hacia el acetonitrilo, pero también puede actuar negativamente en la retención, dado que se pueden desplazar los hidruros ya retenidos. Es por ello que se ha estudiado el intervalo de tiempo más adecuado, o sea, el tiempo óptimo de arrastre de hidrógeno (medido a partir del instante en que se acaba de inyectar el agente reductor), de manera que la cantidad de hidruro retenida llegue a ser máxima. Los resultados obtenidos para diferentes tiempos se representan en la figura 3.15.

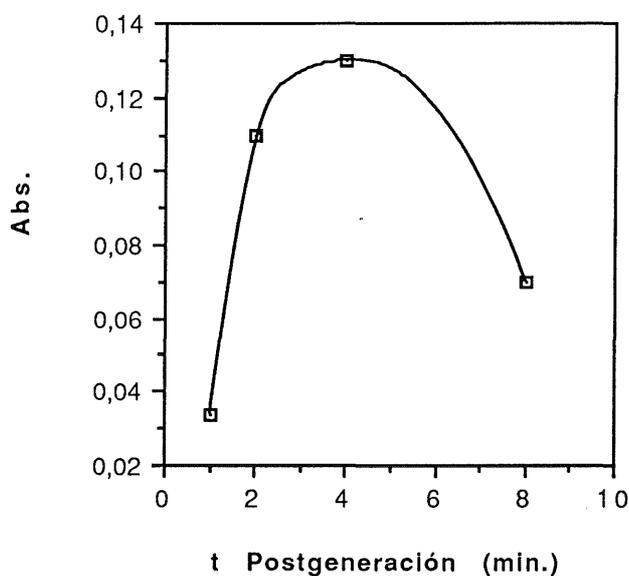


Figura 3.15. Variación de absorbancia con el tiempo de postgeneración.

Como se puede apreciar en la figura, el tiempo de postgeneración óptimo es de 4 minutos, tiempo a partir del cual la señal disminuye rápidamente.

Otros parámetros. Además de los parámetros estudiados, podría considerarse el estudio de otros, como son la acidez del medio, el volumen de reductor y el tiempo de estabilidad de las disoluciones. Respecto a la acidez del medio, es conocido que no es una variable que afecte sustancialmente a la generación de los hidruros de As(III) y Sb(III), existiendo un amplio rango de concentraciones en el cual se consigue una generación cuantitativa. El volumen de reductor está en relación directa con la concentración, y en la mayoría de los casos basta con considerar el efecto de uno de los dos, sobre todo cuando no se requiere una generación instantánea. En cuanto a la estabilidad de las disoluciones de los hidruros, se ha comprobado que al menos durante los cinco minutos siguientes a la generación (tiempo más que suficiente para realizar la separación cromatográfica) las señales apenas si se modifican.

B) Parámetros Cromatográficos

Realmente, el estudio de los parámetros cromatográficos debe ir orientado hacia conseguir una mejor separación entre los componentes de una muestra y, aparentemente, puede no tener mucho sentido el estudio de estos parámetros sobre una sola especie. Sin embargo, en este caso, el estudio de las condiciones cromatográficas tiene también otros objetivos:

1) Tipo de columna cromatográfica: se deben determinar que tipos de rellenos cromatográficos no provocan la descomposición de los hidruros, y por tanto basta con realizar el estudio inicial con un sólo compuesto.

2) Temperaturas: se tiene que saber cuáles son los valores máximos de temperatura a los que se puede trabajar para conseguir, por un lado una separación efectiva entre la señal del disolvente y la del analito (si bien en este caso, este hecho no resulta relevante dada la escasa absorción del disolvente),

y por otro, que el hidruro no sufra descomposición o al menos no descomponga apreciablemente.

3) Caudal de gas portador: de igual manera, interesa saber para que caudales de gas portador se obtiene una señal realmente cromatográfica, el hidruro queda separado del disolvente y se retiene en la columna el tiempo suficiente como para predecir posibles separaciones de otros hidruros.

En definitiva, el estudio de estos parámetros sobre el hidruro de As(III) permitirá obtener una información de partida importante, así como realizar una evaluación de los parámetros analíticos del método, en lo que se refiere a rango de respuesta lineal, límite de detección y reproducibilidad.

T del horno y del inyector. La figura 3.16 muestra la variación de la altura de pico con la temperatura del horno, y en ella se aprecia la aparición de un máximo de señal para una temperatura de 175°C, por encima de la cual la señal decrece, debido posiblemente a la descomposición del hidruro en la columna.

Respecto al efecto de la temperatura del inyector, los resultados indican sorprendentemente que para temperaturas comprendidas entre 100 y 150°C, las señales analíticas apenas varían; sin embargo, para valores superiores se observa una cierta disminución gradual de la señal, que indica la descomposición del hidruro en el portal de inyección (al ser completamente metálico es más reactivo que la columna).

Contrariamente a lo que ocurre en cromatografía de gases convencional, parece mejor utilizar temperaturas de columna superiores a las del inyector.

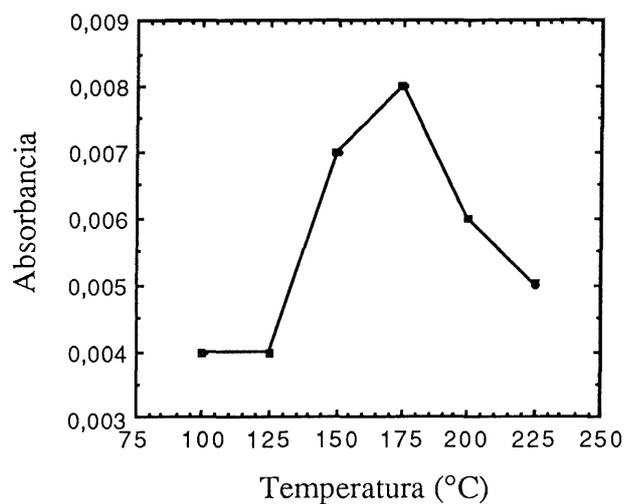


Figura 3.16. Variación de absorbancia con la T del horno e inyector.

Caudal de N₂. Los cromatogramas obtenidos utilizando diferentes caudales de nitrógeno se indican en la figura 3.17. Como se puede observar, el valor de la altura de pico apenas depende de este parámetro; lo que sí varía apreciablemente con el caudal, es el tiempo de retención del analito y la anchura de la señal. Así, al aumentar el caudal, el tiempo de retención es menor, siendo también la señal obtenida más estrecha (más "cromatográfica"), tal y como predice la teoría cromatográfica.

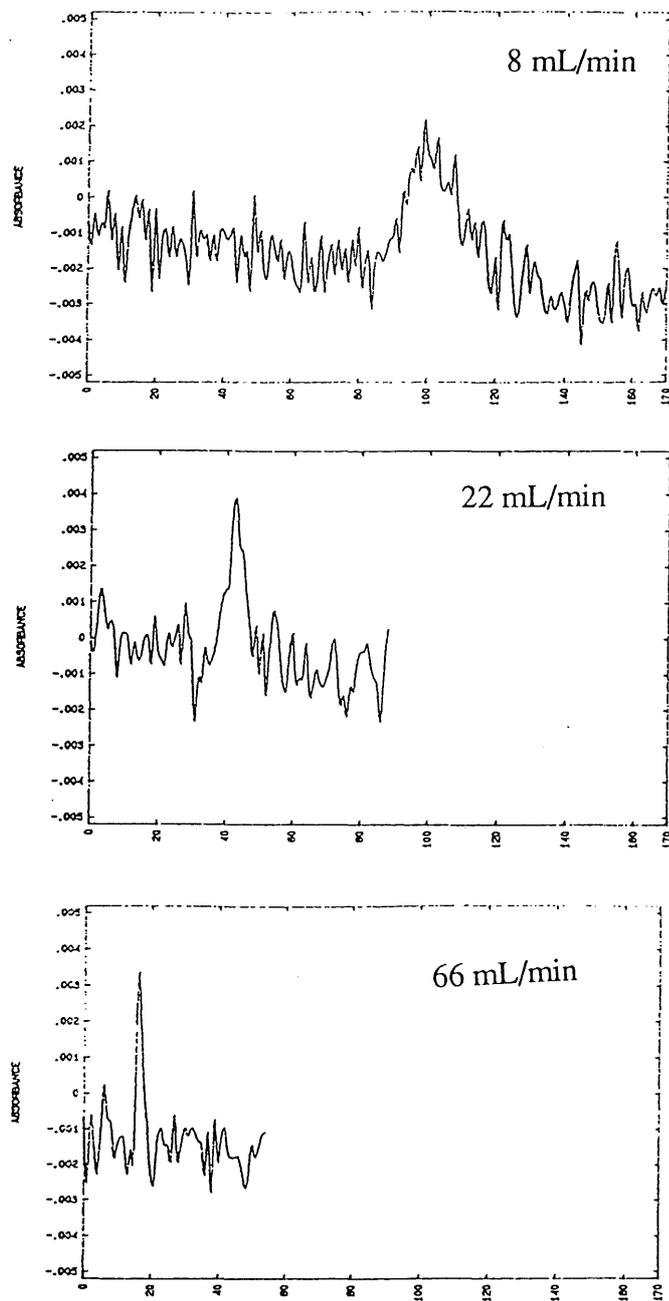


Figura 3.17. Registros obtenidos con distintos caudales de nitrógeno.

Volumen de inyección de muestra. La variación de la señal con el volumen de muestra inyectado en el sistema, se indica en la tabla 3.12.

Tabla 3.12. Variación de señal con el volumen de muestra inyectado.

Vol. muestra (mL)	Abs.
10	0.0035
20	0.0045
25	0.0060
30	0.0060
35	0.0060

Estos resultados indican que la intensidad de la señal aumenta al incrementar el volumen de muestra, no aumentando para volúmenes iguales o superiores a 25 μL . Para buscar un volumen óptimo resulta también interesante observar los registro $\text{Abs} = f(t)$, en los que se aprecia que por encima de 25 μL el área del pico también se incrementa, con lo que la resolución cromatográfica es peor. Es por ello que como volumen de muestra óptimo se tomará el de 25 μL .

La influencia del tipo de columna cromatográfica será discutido posteriormente.

A modo de resumen, las condiciones óptimas se muestran en la tabla 3.13.

Tabla 3.13. Condiciones óptimas para la separación y determinación de As(III) y Sb(III).

<u>Generación</u>	
Muestra.....	12.5 mL en HCl 0.4 M
Reductor.....	1 mL de NaBH ₄ al 3% (1 gota/s)
Volumen de acetonitrilo.....	50 µL
Tiempo de postgeneración.....	4 min
<u>Medida</u>	
Temperatura de la columna.....	175°C
Temperatura del inyector.....	100°C
Caudal de N ₂	22 mL/min
Volumen de muestra.....	30 µL
Columna.....	SE-30 3% (Chromosorb W)

3.2.4. CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

Las características analíticas para la determinación de As(III) se han obtenido en las condiciones óptimas reflejadas en la tabla 3.13. Como parámetros analíticos representativos de la técnica se ha establecido el rango de respuesta lineal, la reproducibilidad y el límite de detección, obtenido a partir de 2 veces la desviación estandar de la señal cromatográfica de fondo; los valores de estos parámetros se indica en la tabla 3.14, en la que el rango de respuesta lineal se refiere al mayor valor de concentración ensayado.

Se ha indicado anteriormente, que es previsible que el hidruro de antimonio presente unas condiciones óptimas similares a las del As(III). Tomando como óptimas estas condiciones, excepto la longitud de onda que se ha utilizado 198 nm, se ha realizado un estudio de las características analíticas de este elemento, que se reflejan también en la tabla 3.14.

Tabla 3.14. Características analíticas de As(III) y Sb(III).

	Recta Calibrado	Rango ($\mu\text{g/mL}$)	LD ($\mu\text{g/mL}$)	DER (%)
As	$Y=0.0016 + 0.00083 [\text{As(III)}]$	3-50	2	4.5%
Sb	$Y=0.0012 + 0.00201 [\text{Sb(III)}]$	1-50	0.5	3.8%

3.2.5. SEPARACIÓN DE As(III) y Sb(III)

Los resultados anteriores indican que es posible obtener señales cromatográficas de As(III) y Sb(III) utilizando la generación de los dos hidruros, reteniéndolos en acetonitrilo, inyectando la disolución en una columna cromatográfica y utilizando la EAM como sistema de detección. Sin embargo, estos estudios sólo han ido enfocados hacia mostrar las posibilidades de la técnica y no hacia la realización de separaciones.

Para el estudio de la separación es necesario replantear prácticamente todas las condiciones cromatográficas, desde el tipo de columna, pasando por la temperatura de la columna, la longitud de onda de medida y el caudal de gas portador. Desde el punto de vista de la separación, el caudal de gas portador y la temperatura de la columna pueden ejercer acciones muy parecidas, y es por ello que inicialmente sólo se ha estudiado uno de los dos, en concreto el caudal de gas portador.

En principio, se dispuso de una serie de columnas cromatográficas cuyas fases estacionarias abarcaban un amplio intervalo de polaridades, desde

una columna poco polar (SE-30) hasta una de alta polaridad (DEGS). Se han realizado pruebas con todas estas columnas, y sólo con cuatro de ellas se han conseguido señales cromatográficas de los dos volátiles (SE-30, Porapak Q, SP-100-0.1% y LAC 2R 446 15%0). Con estas cuatro columnas se han realizado pruebas utilizando diferentes caudales de nitrógeno y solamente con la columna de fase estacionaria poco polar SE-30, se ha conseguido una separación de los dos volátiles, utilizando para ello un caudal de gas portador muy bajo (7 mL/min), ya que con caudales superiores, la separación se pierde y los picos cromatográficos se vuelven a juntar en uno solo. El cromatograma obtenido, en estas condiciones, se indica en la figura 3.15, junto con los cromatogramas obtenidos para As(III) y Sb(III) por separado. Todos estos cromatogramas se han realizado utilizando una longitud de onda de 196 nm, más adecuada para Sb(III), pero en la que la oscilación de la línea de base cromatográfica es menor.

Como se puede apreciar, se han conseguido separar los dos compuestos, observándose un primer pico correspondiente al As(III) y un segundo pico del Sb(III). La comprobación final de que los dos picos corresponde a los dos hidruros se observa en la figura 3.15 en la que se muestran los espectros de absorción molecular obtenidos a lo largo del proceso cromatográfico. Como se puede ver, los espectros del As(III), aparecen claramente separados de los correspondientes al Sb(III), lo que indica la efectividad de la separación. Aunque en la figura no se aprecia, el primero en aparecer es el As(III).

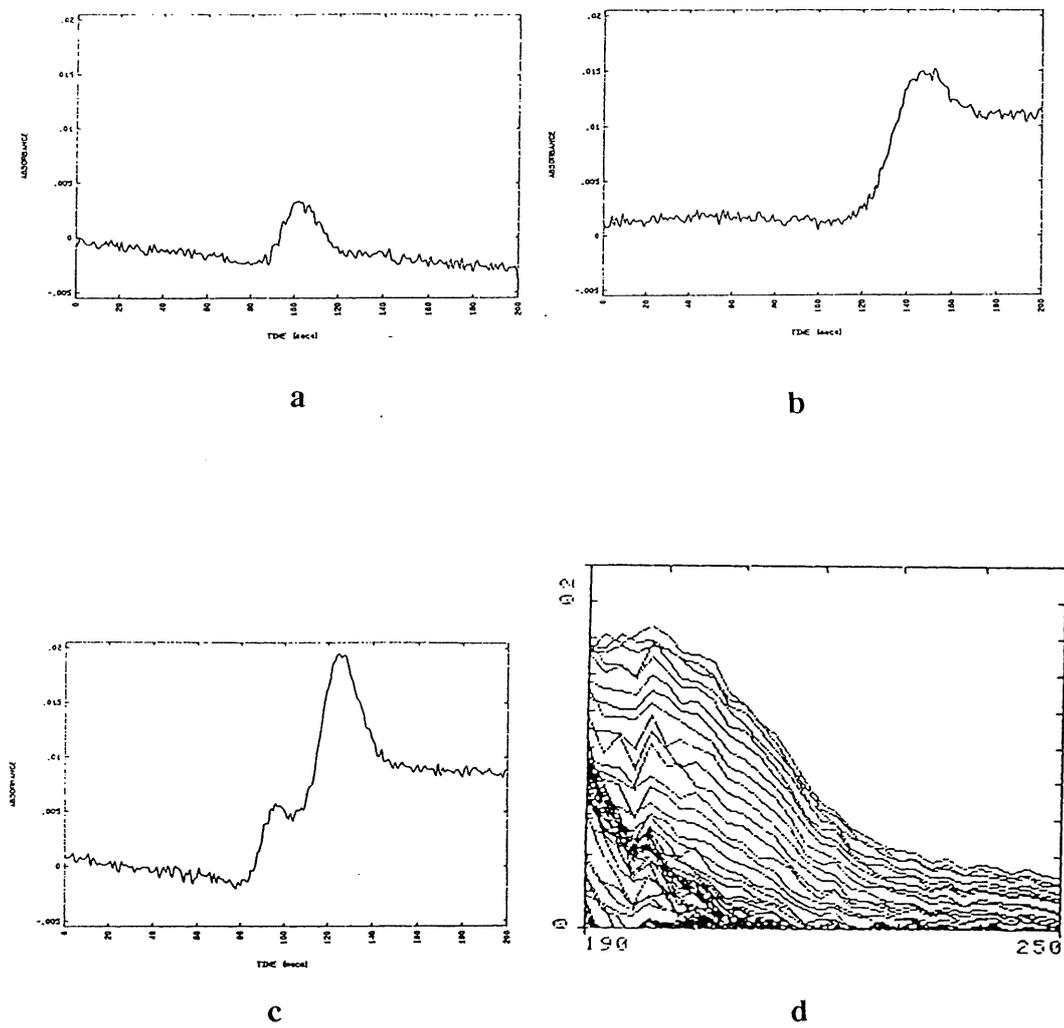


Figura 3.15. Registros obtenidos pinchando: a) As, b) Sb y c) mezcla de As y Sb; d) espectro de la mezcla.

La conclusión definitiva de estos resultados es que, efectivamente la técnica puede ser útil para la determinación de los hidruros, pero para conseguir una separación más efectiva queda todavía trabajo por desarrollar; no en vano se ha indicado al principio del tema que estos resultados deben considerarse como resultados previos. La utilización de interfases más optimizadas, cubetas de medida de menor volumen y sistemas cromatográficos de mayor capacidad de resolución permitirá, sin lugar a dudas, poner a punto procedimientos de mayor calidad analítica.

BIBLIOGRAFIA 3

- 1.- J. P. GORDON, R. C. C. LEITE, R. S. MOORE, S.P. S. PORTO Y J. R. WHINNERY.
J. Appl. Phys., 3, 36, (1965).
- 2.- J. M. HARRIS Y N. J. DOVICHİ.
Anal. Chem., 728, 51, (1979).
- 3.- J. M. HARRIS Y C. A. CARTER.
Anal. Chem., 922, 56, (1984).
- 4.- K. NAKANISHI, T. IMASAKA Y N. ISHIBASHI.
Anal. Chem., 1219, 57, (1985).
- 5.- J. SEN, R. D. LOWE Y R. D. SNOOK.
Chem. Phys., 385, 165, (1992).
- 6.- J. SLABY.
Anal. Chem., 2496, 61, (1989).
- 7.- C. D. TRAN Y V. SIMIANU.
Anal. Chem., 1419, 64, (1992).
- 8.- J. F. POWER Y E. D. SALIN.
Anal. Chem., 838, 60, (1988).
- 9.- E. F. SIMO-ALFONSO, M. A. RIUS-REVERT, M. C. GARCIA-ALVAREZ-COQUE Y G. RAMIS-RAMOS.
Appl. Spectrosc., 1501, 44, (1990).
- 10.- J. PAWLISZYN.
Anal. Chem., 2934, 64, (1992).
- 11.- R. M. VILLANUEVA-CAMAÑAS, J. M. SANCHIS-MALLOLS, E. F. SIMO-ALFONSO Y G. RAMIS-RAMOS.
Anal. Chim. Acta, 217, 257, (1992).
- 12.- R. M. VILLANUEVA-CAMAÑAS, J. M. SANCHIS-MALLOLS, E. F. SIMO-ALFONSO Y G. RAMIS-RAMOS.
Anal. Chem., 1425, 25, (1992).
- 13.- N. J. DOVICHİ Y J. M. HARRIS.
Anal. Chem., 689, 53, (1981).
- 14.- G. RAMIS-RAMOS, M. C. GARCIA-ALVAREZ-COQUE, B. W. SMITH, N. OMENETTO Y J. D. WINEFORDNER.

- Appl. spectrosc.*, 341, **42**, (1988).
- 15.- C. D. TRAN Y W. ZHANG.
Anal. Chem., 830, **62**, (1990).
- 16.- J. M. SANCHIS-MALLOLS, R. M. VILLANUEVA-CAMAÑAS Y G. RAMIS-RAMOS.
Analyst., 1367, **117**, (1992).
- 17.- J. M. HARRIS Y N. J. DOVICHİ.
Anal. Chem., 695A, **52**, (1980).
- 18.- G. RAMIS-RAMOS Y M. C. GARCIA-ALVAREZ-COQUE.
Opt. Pura Apl., 133, **21**, (1988).
- 19.- N. J. DOVICHİ.
CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 357, **17**, (1987).
- 20.- V. VASAK Y V. SEDİVEK.
Chem. Listy, 341, **46**, (1952).
- 21.- H. BODE Y K. HACHMAN.
Z. Anal. Chem., 241, **18**, (1968).
- 22.- H. BODE Y K. HACHMAN.
Z. Anal. Chem., 261, **229**, (1967).
- 23.- J. F. KOPP.
Anal. Chem., 1786, **45**, (1973).
- 24.- S. VERES Y A. CSIKKEL-SZOLNOKI.
Magy. Kem. Foly., 87, **95**, (1989).
- 25.- R. CUO, B. WANG Y X. YUAN.
Fenxi Huaxue, 656, **10**, (1982).
- 26.- Y. TAMARI, N. YAMAMOTO, H. TSUJI Y Y. KUSAKA.
Anal. Sci., 481, **5**, (1989).
- 27.- R. MERRY Y B. ZARCINAS.
Analyst, 558, **105**, (1980).
- 28.- E. F. SIMO-ALFONSO, M. A. RIUS-REVERTE, M. C. GARCIA-ALVAREZ-COQUE Y G. RAMIS-RAMOS.
Appl. Spectrosc., 1501, **44**, (1990).

- 29.- E. F. SIMO-ALFONSO, A. CLADERA-FORTEZA, M. C. GARCIA-ALVAREZ-COQUE, M. ESTELA-RIPOLL, V. CERDA-MARTIN Y G. RAMIS-RAMOS.
Anal. Lett., 573, 25, (1992).
- 30.- G. W. POWERS, R. L. MARTIN, F. J. PIEHL Y J. M. GRIFFIN.
Anal. Chem., 1589, 31, (1959).
- 31.- A. G. HOWARD Y M. H. ARBAB-ZAVAR.
Analyst, 338, 105, (1980).
- 32.- R.K. SKOGERBOE Y A.P. BEJMUK
Anal. Chim. Acta, 94 (1977) 297
- 33.- R.D. KADEG Y G.D. CHRISTIAN
Anal. Chim. Acta, 88 (1977) 117
- 34.- L.S. CUTTER; G.A. CUTTER Y M.L. SAN DIEGO
Anal. Chem., 63 (1991) 1138
- 35.- P.R. GIFFORD Y S. BRUCKENSTEIN
Anal. Chem., 52 (1980) 1028
- 36.- S.H. VIEN Y R.C. FRY
Anal. Chem., 60 (1988) 465
- 37.- P.N. VIJAN Y G.R. WOOD
Talanta, 23 (1976) 89
- 38.- M. FISER; N.G. ZAITSEVA Y O. KNOTEK
Radiochen. Radioanal. Lett., 33(1-2) (1978) 13
- 39.- W.B. ROBBINS Y J.A. CARUSO
J. Chromatogr. Sci., 17(&) (1979) 360
- 40.- G. CUTTER
Anal. Chim. Acta, 98 (1978) 59
- 41.- M. ANDREAE; K. GRASSHOF; M. EHRHART Y K. KREMLING
"Methods of seawater analysis", Verlag-chemie (1982) Weinheim
- 42.- E. CRECELIUS; N. BLOOM; C. COWAN Y E. JENNE
"Speciation of selenium and arsenic in natural waters and sediments",
Vol. 2, EPRI (1986) Washington
- 43.- J. GALBAN; M. MASDEU Y J.R. CASTILLO
I Reunión del Grupo de Espectroscopia Analítica de la SEQA, C. oral (1991)
Platja d'Aro (Gerona)

CAPÍTULO 4

Preconcentración en nitrógeno líquido

4.1 GENERACIÓN DE HIDRUROS EN FLUJO CONTINUO

4.1.1. DIAGRAMA DE BLOQUES

Los sistemas de separación L-G en continuo se han utilizado durante muchos años como base de la determinación de un gran número de compuestos gaseosos o de compuestos fácilmente transformables en compuestos gaseosos. Los primeros trabajos se remontan a finales de los años 70, con la puesta a punto de diseños para la determinación de gases en líquidos biológicos (CO₂ principalmente)¹. A partir de ese momento, se han venido aplicando sistemáticamente a un gran número de sustancias volátiles tanto de naturaleza inorgánica como orgánica, y aunque los sistemas son estructuralmente muy parecidos, en función del analito objeto de estudio, determinadas partes del mismo (separador L-G y reactor) si que pueden presentar grandes diferencias de diseño. Abarcar todas las posibilidades requeriría una descripción muy detallada de cada uno de los componentes que conforman un sistema de este tipo, por lo que la discusión se centrará, sobre todo, en los sistemas en los que se realiza la generación de hidruros.

Un sistema eficiente para la generación y determinación de hidruros en continuo debe presentar las siguientes características generales:

- 1.- mezcla eficaz de muestra y agente reductor para el mayor número de hidruros,
- 2.- máxima separación de los hidruros del resto de disolución, y

3.- fácil transporte de los hidruros separados y del líquido sobrante al aparato de medida y al drenaje, respectivamente.

Con estas consideraciones, el diseño básico general del sistema, representado como diagrama de bloques, se ajustaría al representado en la figura 4.1.

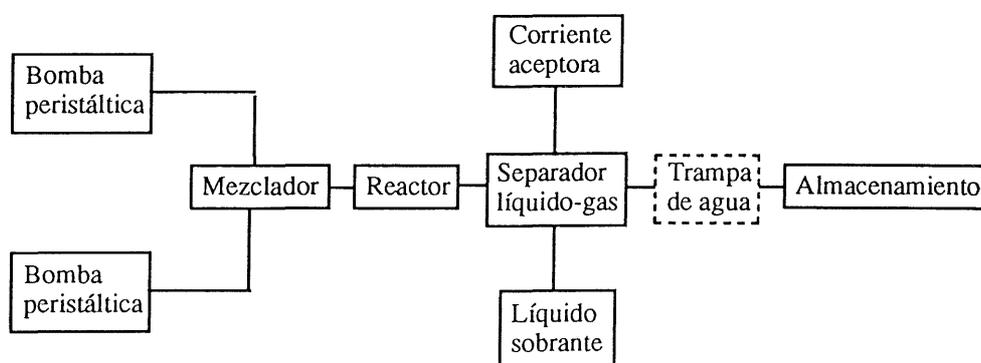


Figura 4.1. Diagrama de bloques de un sistema general de almacenamiento en nitrógeno líquido.

La corriente aceptora del volátil puede ser líquida o gaseosa. En la técnica de GH normalmente se trata de una fase gaseosa inerte, que actúa únicamente de sistema de transporte hasta el almacenamiento; con otros tipos de fases volátiles la corriente aceptora es una fase líquida que, en muchos casos, contiene reactivos para la formación de compuestos espectrofotométricamente activos con el volátil.

4.1.2 BOMBAS PERISTÁLTICAS

En el anexo 4.1 se indican las principales características que debe poseer un dispositivo genérico ideal de reparto de líquidos, y los diferentes tipos que se pueden encontrar.

Anexo 1.4 Características y tipos de dispositivos de reparto de líquidos

Las características que debe poseer un sistema de reparto de líquidos ideal son:

- Flujos reproducibles a corto (horas) o largo plazo (días).
- Capacidad de uso multi-canal, para conseguir gran versatilidad.
- Transporte homogéneo del fluido, evitando en lo posible las pulsaciones.
- Resistencia a todo tipo de reactivos y disolventes.
- Flujos fácilmente ajustables.
- Bajo precio de adquisición y mantenimiento.

Los tipos de bombas más importantes que se pueden encontrar hoy en día, son: bombas peristálticas, bombas de pistón y bombas de jeringa, aunque desafortunadamente ninguno presenta todas las características anteriormente mencionadas.

Indudablemente, las bombas peristálticas son los dispositivos de reparto de líquidos más populares², ya sea en sistemas de análisis por inyección en flujo (FIA) o de flujo continuo (FC), dado que presentan un buen equilibrio entre prestaciones y precio. Las principales desventajas que poseen se concretan en una cierta pulsación de su flujo, la falta de estabilidad a largo plazo y la escasa resistencia de las conducciones hacia los disolventes orgánicos y los ácidos concentrados, características que, sin embargo, no son esenciales cuando se pretende realizar un proceso de generación de hidruros; además, tomando algunas precauciones sencillas, la mayoría de estos inconvenientes se puede paliar en gran manera.

Así, se recomienda comprobar los caudales más críticos (como por ejemplo el caudal de muestra) cada dos o tres días, o mejor todavía, diariamente, y la utilización de sistemas de eliminación de pulsos, que pueden ser fácilmente adaptados en las conducciones. Respecto al material empleado para la construcción de las conducciones, el Tygon presenta también un buen equilibrio entre prestaciones (resistencia mecánica adecuada y resistencia química suficiente para gran parte de los reactivos) y precio, aunque para

conseguir una mayor resistencia a determinados fluidos pueden utilizarse materiales especiales como los registrados bajo los nombres de Solvaflex, Verdoprene, Norprene, Marprene o Viton.

4.1.2 Mezclador.

En la mayoría de los sistemas, las disoluciones necesarias para la generación de hidruros son bombeadas continuamente hacia el mezclador, recipiente donde sufren su reacción de volatilización. Normalmente se utilizan dos canales (que pueden partir o no de la misma bomba peristáltica, en función de los caudales necesarios); por uno de ellos circula la disolución ácida de analito y por otro la disolución del agente reductor seleccionado (tetrahidruroborato (III) de sodio, generalmente). En los que no se requiere la adición de un agente reductor químico (por ejemplo, en los sistemas de generación electroquímica) sólo es necesaria la utilización de un canal. Por el contrario, se podrían utilizar más de dos canales para la adición de terceras sustancias (esencialmente complejantes o reductores previos), con el fin de modificar las condiciones de acidez del medio durante el proceso, aunque en el caso concreto de la GH no se ha encontrado ningún artículo en el que se determinen simultáneamente varios hidruros produciéndose un cambio de acidez durante el recorrido.

El diseño del mezclador es un aspecto, que en la generación de hidruros, no parece tener demasiada importancia, ya que la reacción es muy rápida y se produce en un rango muy amplio de condiciones experimentales. La mayoría de los autores utilizan simples conexiones en forma de T³⁻⁷ o de Y⁸. Una variación de éstos es el que proponen Buckley y col.⁹, que es un mezclador en forma de T, de manera que la disolución de NaBH₄ es introducida en un fino capilar para ser uniformemente difundida dentro del flujo de muestra, o Negretti y col.¹⁰ que utilizan un conector de tres vías

construido de polietileno en el laboratorio. Otras veces, se utiliza un simple tubo¹¹ o un serpentín de Pirex¹²⁻¹⁴ o de PTFE¹⁵.

4.1.4. REACTOR

Respecto al reactor (entendiendo como tal la longitud de conducción en la cual se produce la reacción entre el elemento generador del hidruro y el reductor), se pueden hacer consideraciones similares al mezclador, dado que las reacciones de generación de hidruros son prácticamente instantáneas, y en la mayoría de los casos se reduce a un tubo de unos 10 cm de longitud, que más que reactor, sirve de enlace entre el mezclador y el separador. Sin embargo hay tres situaciones en las cuales sí puede ser interesante un estudio más en profundidad de la longitud y forma del reactor:

Para prevenir interferencias.

Se sabe que algunos de los compuestos que interfieren en la técnica de generación de hidruros, lo hacen por reducción al estado elemental y posterior retención y descomposición del hidruro. En este caso, el tiempo de contacto entre el hidruro y la interferencia es determinante para establecer la severidad del problema y un reactor demasiado largo favorecería la interferencia. Algunos estudios realizados en este sentido, y que confirman esta idea general son los de Aström¹⁶ y Yamamoto y col.¹⁷, que observan que en un medio de reacción normal (acidez fuerte) las señales disminuyen a medida que la longitud del reactor aumenta, cuando hay en la muestra elementos de transición, potencialmente interferentes.

Para evitar la descomposición de los hidruros.

Es también conocido que los hidruros de algunos elementos descomponen fácilmente y que el elemento formador del hidruro en estado de

oxidación fundamental (que es en realidad uno de los subproductos de la descomposición), cataliza el proceso. Fernández¹⁸, Bédard¹⁹(para Te y Bi) y Chapman²⁰ (para Sn, Pb y Te) demostraron que , en sistemas en los que se utilizan trampas criogénicas para el almacenamiento de los hidruros, la disminución de la sensibilidad era proporcional al tiempo de almacenamiento. lo que implica, a su vez, que cuanto mayor sea el tiempo de generación, mayor es la probabilidad de descomposición de los hidruros, por lo que interesa que el reactor sea lo más corto posible. Los resultados indicados por algunos autores confirman también estas ideas, según se desprende de los trabajos del propio Aström¹⁶ que recomienda el uso de un reactor corto para conseguir un incremento de la sensibilidad en la determinación de estos hidruros, lo que indirectamente quiere decir que todos los volátiles acaban descomponiendo en mayor o menor grado.

Cuando el hidruro no se puede considerar inestable (al menos durante el tiempo que dura el proceso de generación y medida), el efecto de la longitud del reactor es poco significativo; trabajos muy completos en este sentido, y que demuestran esta hipótesis son los de:

* Cobo y col.²¹, que para la determinación de selenio por generación de hidruros, hacen un estudio de la influencia de la longitud y de la configuración del reactor. Haciendo ensayos con varias longitudes diferentes, no observan diferencias ni en la absorbancia ni en la forma de las señales. Con una longitud de 30 cm, prueban también distintas formas del reactor; en este caso tampoco observan diferencias en la intensidad de la señal, pero si en la reproducibilidad, que es ligeramente mejor con un reactor en forma de nudo.

* Brindle y col.²² eliminan el mezclador y el reactor (la mezcla se produce en el propio separador) y llegan a la conclusión que la sensibilidad de la determinación no se modifica por este hecho.

* Rauret y col.²³ y Nölte²⁴, entre otros, llegan también a conclusiones similares.

Sin embargo, esta conclusión, mayoritariamente apoyada en multitud de trabajos, no es compartida, por todos los investigadores y en algunos casos se ha observado que un aumento del reactor puede suponer una mejora objetiva de la señal analítica²⁵ para hidruros "muy" estables, como es el de As(III).

Efecto del hidrógeno

El hidrógeno que se forma durante el proceso de generación provoca la aparición de un gran número de burbujas, que pueden afectar significativamente a la reproducibilidad del caudal y por tanto a la precisión de las medidas. Algunos autores que se han manifestado en este sentido, son:

* Brindle y col.²² que al eliminar el mezclador y el reactor observan también una disminución del ruido de fondo de las determinaciones, y concluyen que la fluctuación del caudal dentro del separador, causada por la irregular formación de burbujas, es la responsable de la imprecisión.

* Yamamoto y col. también observan que las burbujas de hidrógeno acumuladas producen ruido de fondo y recomiendan como reactor un tubo lineal de 10 cm para hacer mínimos los problemas ocasionados por el hidrógeno.

4.1.5 SEPARADOR LÍQUIDO-GAS

Es una de las partes más importantes en los sistemas de flujo continuo y es sobre la que se han desarrollado un mayor número de posibilidades durante los últimos años. No es de extrañar, por tanto, que el número de diseños diferentes que actualmente existen sea muy elevado; sin embargo todos ellos pueden englobarse en uno de los dos grupos siguientes:

A) separación por difusión del gas, a través de membranas sintéticas, y

B) separación por expansión del gas, en un dispositivo donde la fase líquida es desechada directamente.

La principal diferencia entre los dos tipos de separadores es el uso de membranas en los primeros y dispositivos de capacidad significativamente mayor, pero normalmente sin una membrana en los segundos. Ambos tipos de sistemas se han utilizado en el caso de la GH, si bien el más empleado es el separador por expansión. El primer artículo publicado de generación de HCV que usaba un separador líquido-gas en un sistema acoplado FIA-EAA se debe a Aström¹⁶ en 1982, para la determinación de bismuto. En 1986, Pacey y col.²⁶ fueron los primeros en proponer el uso de un sistema de difusión de gases utilizando una membrana de fase doble, con el mismo propósito. Recientemente existe un incremento en la tendencia de acoplar membranas a los separadores por expansión, dejando así simplemente diferencias geométricas entre ambos tipos.

A) Separadores por difusión

Este tipo de sistemas se utilizan en mayor grado cuando la fase volátil es recogida sobre una corriente líquida y no en una corriente de gas como es el caso de la GH. Hay diferentes dispositivos instrumentales para conseguir

una buena eficiencia con la utilización de membranas, algunos de los más utilizados, son: a) Tipo sandwich simple, b) Tipo sandwich doble, y c) tipo tubular.

En la figura 4.2 se puede ver una representación de los tres tipos. El tipo sandwich simple (a) tiene una única membrana que separa dos canales, el de la muestra (canal donador) y el canal receptor, que es el que recoge el gas separado y lo lleva al detector. En el tipo sandwich doble (b) existen dos membranas, y como es lógico dos canales receptores. Y por último, en el tipo tubular (c), la membrana tiene forma cilíndrica y la muestra circula en el interior de dicho cilindro; el canal receptor circula rodeando a la membrana.

La diferencia entre los sistemas tipo sandwich y los de tipo tubular reside en la eficacia (% de gas que se separa de la fase líquida) y en la dispersión (longitud ocupada por el gas en el canal receptor). Los primeros son menos eficaces, pero tienen una menor dispersión que los segundos; aunque cuando se realiza una preconcentración del volátil la dispersión no supone ningún problema. Algunos ejemplos de métodos basados en la utilización de separadores tubulares son los trabajos de Aoki y col.²⁷, Najashima y col.²⁸ o Motomizu y col.²⁹, siendo mucho menos numerosos los trabajos con separadores tipo sandwich³⁰⁻³¹. Los de tipo sandwich doble se utilizan cuando se pretende eliminar interferencias durante el proceso de separación L-G, es decir, cuando junto con el analito gaseoso pueden formarse otros volátiles que interfieran en la determinación. Así mismo, se pueden utilizar en la determinación de distintos gases, simultáneamente, o para aumentar el rendimiento de la separación.

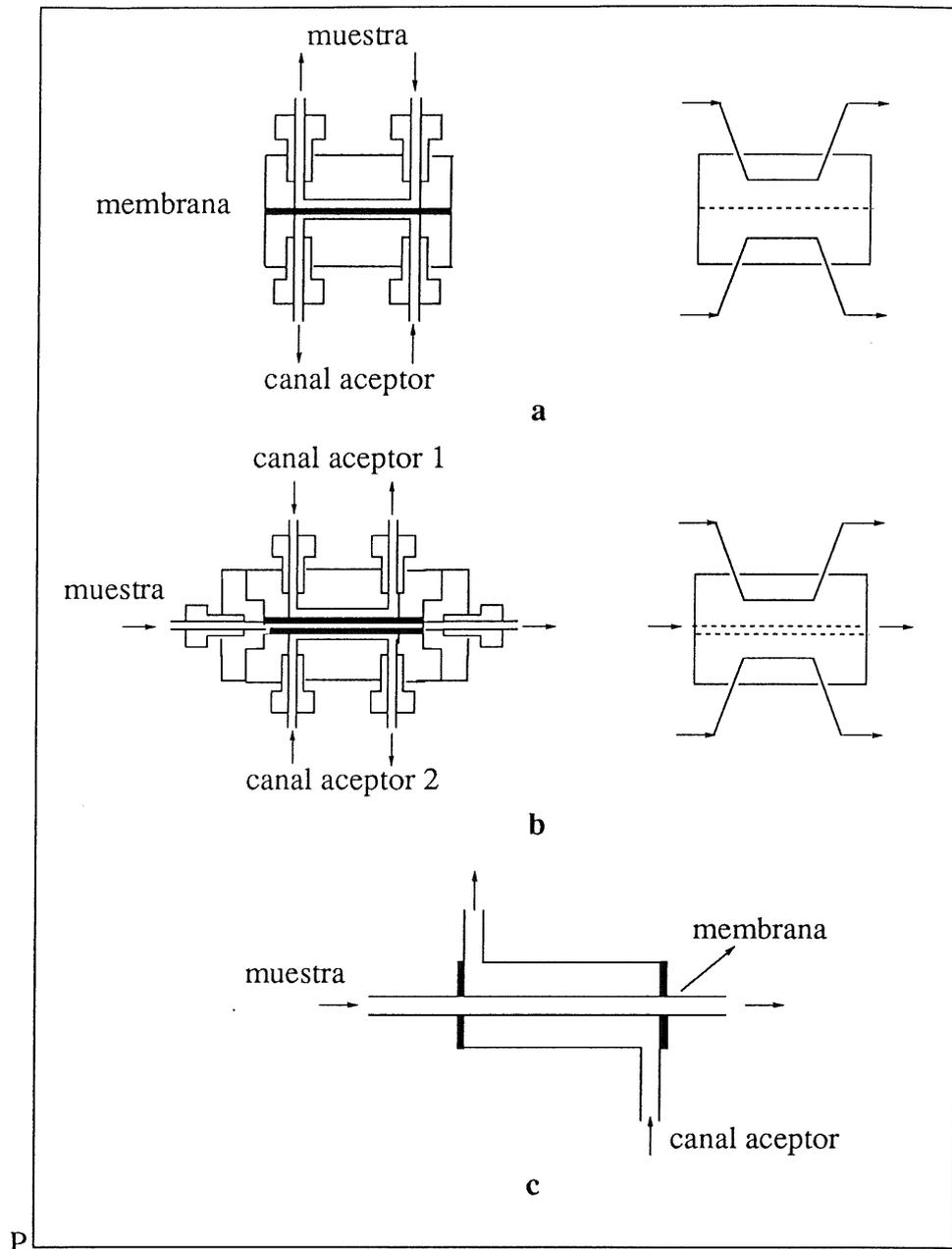


Figura 4.2. Representación de algunos tipos de separadores por difusión.

En ocasiones, el separador tubular se utiliza sin canal receptor cuando el propósito de la separación es eliminar productos gaseosos no peligrosos que se pueden escapar a la atmósfera. En este caso el separador es meramente un tubo de membrana microporosa. Sin embargo, cuando los gases son tóxicos o cuando se desea realizar una eliminación total, el tubo poroso debe estar cerrado y conectado a vacío. Dicho sistema fue usado por Nyasulu³² para la eliminación de SO₂. Pederson y col.³³ utilizaron, como desgasificador, un dispositivo tipo sandwich modificado (figura 4.3); aunque también se puede usar uno estándar, donde la entrada o la salida del canal receptor esté bloqueada y la otra conectada a vacío o a una bomba que elimine el gas. Este último dispositivo fue utilizado por Hinkaump y Schwedt³⁴ para eliminar las burbujas de gas formadas en la determinación de fósforo total en aguas.

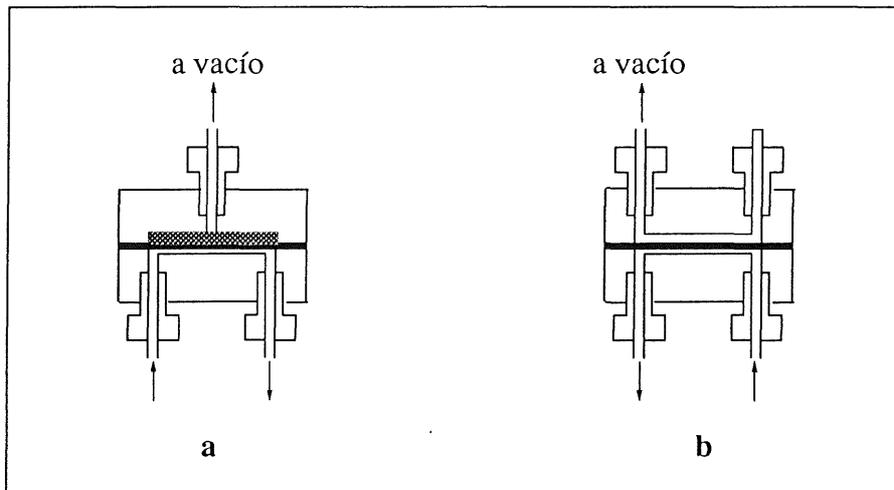


Figura 4.3. Dispositivos especiales.

Como se puede suponer de lo indicado anteriormente, la parte más importante de este tipo de separadores es la membrana, de aquí que se haya propuesto el uso de un gran número de ellas. Dichas membranas se pueden

clasificar en función del mecanismo de transferencia de masa de los componentes gaseosos a través de ellas, en:

.- Membranas microporosas o heterogéneas, construidas normalmente de PTFE o polipropileno. Tanto la estructura como la función son similares a un filtro, pero con el tamaño de poro mucho menor. Aunque el mecanismo de separación se basa en propiedades físicas, la membrana utilizada añade selectividad al sistema. La selectividad de la membrana depende, fundamentalmente, de la volatilidad del compuesto y de las diferencias de los coeficientes de difusión en la fase gas. Así, solamente partículas que difieran considerablemente en tamaño y difusividad se separarán directamente.

.- Membranas no porosas u homogéneas, tales como las de silicona. La membrana consiste en una película homogénea, y el proceso de difusión pasa por disolución del analito en la membrana, transporte por difusión y desorción en el lado opuesto. En este caso, la selectividad de la membrana depende fundamentalmente de la solubilidad de las especies y no de la volatilización.

La transferencia de iones está dificultada, ya que las membranas son, normalmente, hidrófobas. Sin embargo, ocasionalmente las membranas de poro grande (3-5 μm) pueden retener disolución acuosa en los poros y entonces se producen dos fenómenos simultáneamente, difusión y diálisis.

En el anexo 4.2 se muestran algunas características que requieren las membranas para su aplicación.

Anexo 4.2 Características de las membranas

Algunas de las propiedades que deben tener las membranas para su aplicación son:

- Deben ser permeables exclusivamente a gases e impermeables a otros compuestos en fase líquida, y deben ser también hidrófobas para evitar transferencia de masa por diálisis.
- Deben exhibir buenas propiedades cinéticas, como por ejemplo para permitir transferencia eficiente de la fase gas al cruzar la interfase.
- La resistencia mecánica de las membranas debe ser lo suficientemente alta para permitir larga duración de las mismas.
- Deben ser químicamente resistentes a reactivos comunes.
- Las propiedades de la superficie de las membranas deben ser tales que sea difícil captar materiales suspendidos de los flujos donores.

Las membranas de PTFE (0.01-0.08 mm de espesor y 0.1-0.45 μ m de tamaño de poro) cumplen las características mencionadas, excepto que son relativamente frágiles. Las de propileno tienen mejores características mecánicas³⁵ y soportan mayores presiones de líquidos³⁶ que las de PTFE.

La vida de las membranas depende también de las muestras con las que se utilicen. Con disoluciones relativamente limpias, una membrana puede trabajar durante meses, mientras que si las muestras contienen cantidades apreciables de materia suspendida se debe cambiar diariamente.

B) Separadores por expansión

Se han utilizado diferentes tipos de diseños para conseguir una separación efectiva del gas y del líquido. Las diferencias más significativas entre ellos se deben esencialmente al modo de realizar la generación (continuo o FIA). Se comentarán fundamentalmente las alternativas utilizadas en sistemas de flujo continuo; información sobre los separadores utilizados en sistemas FIA se indican en el Anexo 4.3.

Anexo 4.3 Separadores líquido-gas en FIA

En general, cuando se utiliza un separador por expansión en sistemas FIA para la determinación de elementos formadores de hidruros, se deben modificar algunos aspectos respecto a otros dispositivos FIA, tales como: caudales mayores y conducciones más anchas para minimizar los efectos del hidrógeno formado, inyección de volúmenes de muestra mayores para contrarrestar los volúmenes muertos, flujo de gas inerte constantemente, reactores más cortos, etc.

Para sistemas de inyección en flujo, Wang y Fang³⁷ comentan la importancia de la miniaturización del separador convencional de Vijan (figura 4.4). Disminuyen en un 50% la capacidad del bulbo para así disminuir también la dispersión. Aunque la sensibilidad se aumentaba, era inevitable que una parte del gas formado se eliminase con el líquido, pero la cantidad es relativamente pequeña en comparación del volumen total de gas.

Liversage y col.³⁸ fueron los primeros en intentar la combinación generación de hidruros por inyección en flujo a un sistema ICP-OES. La mezcla de reacción fue directamente a un nebulizador neumático convencional donde se introdujo en flujo de argón. El nebulizador se conectó a un separador L-G en U y la salida de éste a la antorcha del ICP. El líquido sobrante no se eliminó por bombeo y esto puede ser una de las razones de la relativa baja reproducibilidad. Otra razón puede ser la introducción de grandes cantidades de hidrógeno en el plasma.

Los métodos de flujo continuo, buscan como principal objetivo conseguir una separación cuantitativa, aunque esto suponga una mayor inversión de tiempo. En los primeros trabajos sobre generación de FV en continuo, los separadores L-G más utilizados han sido tubos en U del tipo de los de Vijan^{39,13,16} (figura 4.4-a). En estos, la separación L-G se produce principalmente en el bulbo del separador. El gas se expande hacia la parte superior mientras el líquido cae por gravedad formando una especie de "tapón" de líquido para evitar escapes de gas. Tesfalidet e Irgum⁴⁰ utilizan un separador geoméricamente distinto, pero con el mismo mecanismo de separación (figura 4.4-b). Más tarde se comprobó que la formación de ese tapón de líquido que recomendaba Vijan, no contribuía en nada a la eficacia

de la separación y que era suficiente eliminar el líquido sobrante en el punto más bajo del separador.

De esta forma surgieron los modelos comerciales mostrados en la figura 4.4-c. La mitad del separador está lleno de bolitas de vidrio de aproximadamente 3 mm de diámetro, lo que disminuye la formación de aerosoles y espumas. Para evitar el paso de líquidos hacia el detector, Welz y Schubert-Jabobs⁴¹ hicieron una modificación; consiste en adaptar a la parte superior un tubo microporoso de PTFE con el final taponado y concéntrico a otro tubo de diámetro mayor (figura 4.4-d).

Hay multitud de alternativas en cuanto a separadores con estos mismos conceptos, como son la utilización de un tubo en U sin ensanchamiento o el bombeo al exterior de la fase líquida separada (para conseguir una mayor reproducibilidad); algunos de estos separadores se muestran en el figura 4.5 (Referencias: Tipo 1⁷,¹⁴, Tipo 2⁹, Tipo 3⁴², Tipo 4^{3,3-4}, Tipo 5⁶, Tipo 6⁸, Tipo 7^{44,5,10}, Tipo 8¹⁵, Tipo 9⁴⁵).

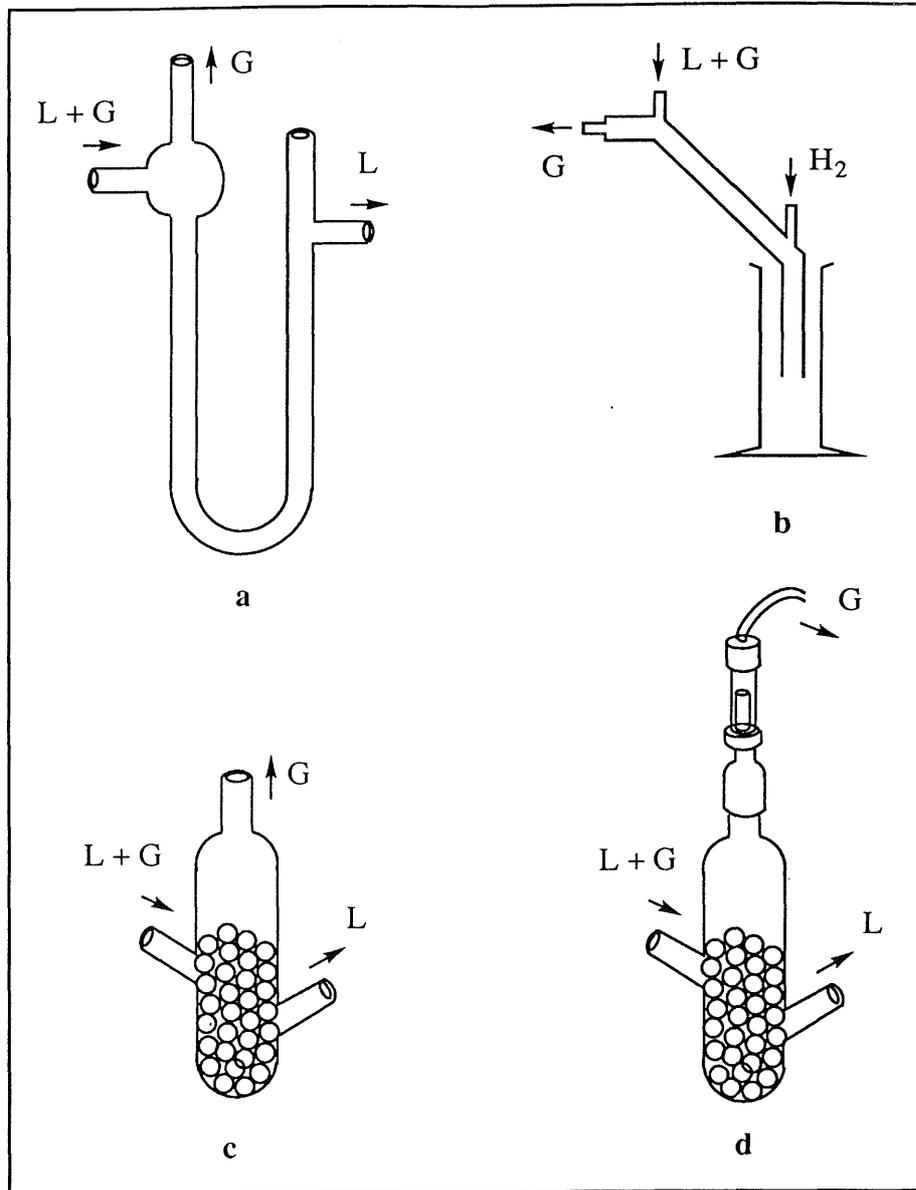


Figura 4.4. Tipos de separadores líquido-gas.

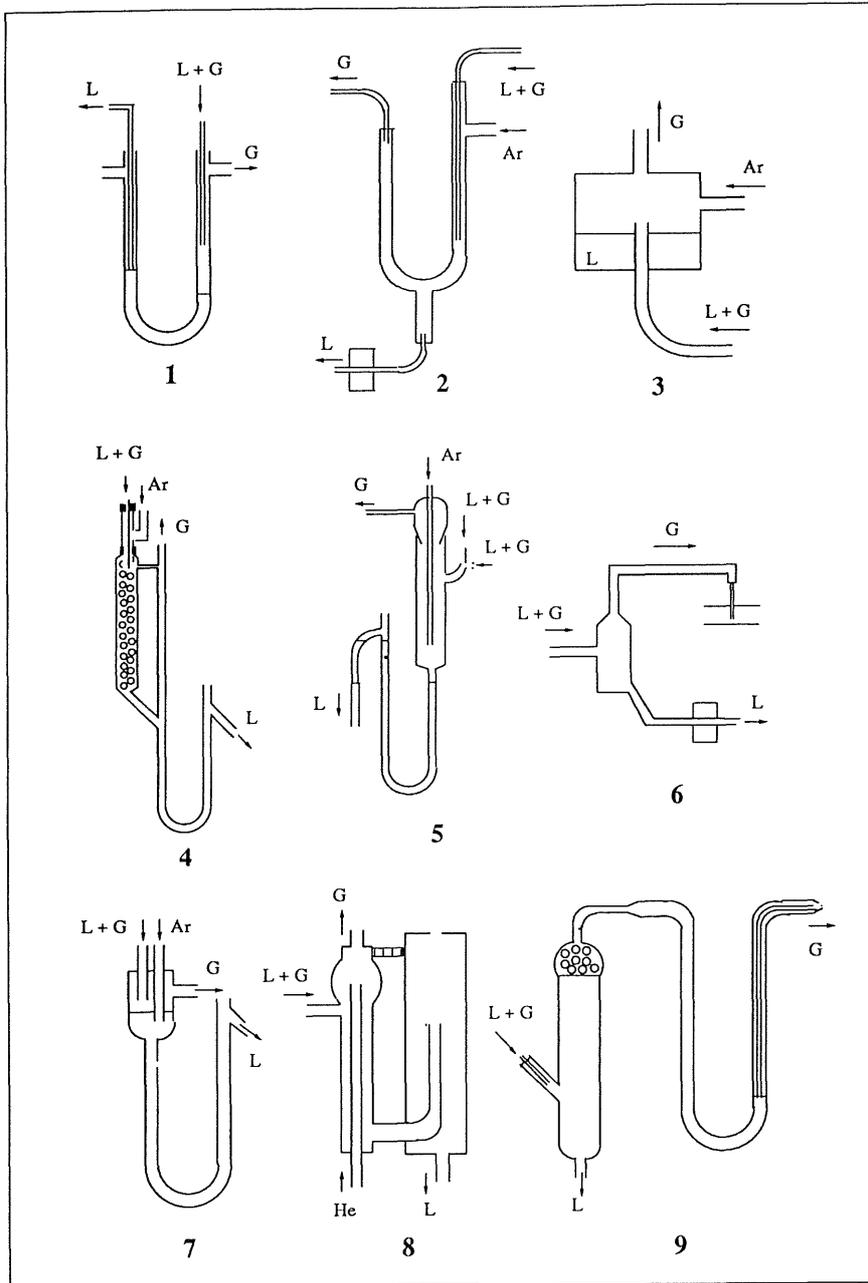


Figura 4.5. Otros diseños de separadores líquido-gas.

Una alternativa diferente a las comentadas y que ya había sido apuntada en el apartado anterior, es la utilización de dispositivos que no se pueden denominar estrictamente ni mezcladores ni separadores, ya que ambos procesos se realizan en el mismo compartimento (ver figura 4.6-a)²². La muestra y la disolución de NaBH_4 se bombean continuamente a través de dos tubos de vidrio; ambas disoluciones se mezclan al final de los tubos y caen al fondo del recipiente. Un flujo de argón se introduce en el generador a través de una placa porosa situada en el fondo del recipiente, lo que produce pequeñas burbujas. Esto hace que la mezcla se produzca más violentamente y que además se aumente la superficie de contacto gas/líquido, lo que favorece la liberación de los hidruros del resto de la disolución. Existe un flujo de argón adicional, para aumentar el caudal de gas portador total. El líquido sobrante es continuamente bombeado al exterior, aunque en trabajos anteriores el drenaje se hacía con un tubo en U. La parte superior es más ancha para minimizar la llegada de burbujas al detector. Estos mismos autores⁴⁶ utilizan un mezclador/separador parecido al anterior (figura 4.6-b), pero significativamente más pequeño.

En general, se desprende de esta revisión que cada autor diseña su propio sistema acomodado a su problema analítico específico, y que las diferencias de un diseño a otros son, en muchos casos, mínimas.

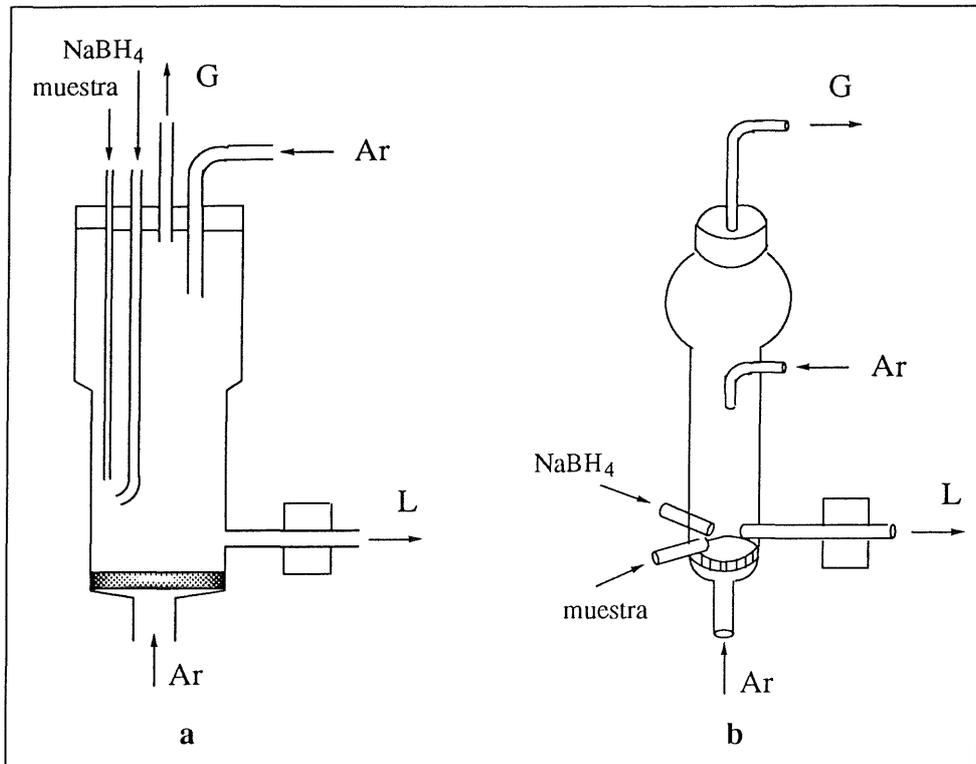


Figura 4.6. Mezcladores-separadores.

4.1.6 TRAMPA DE AGUA

Durante la fase de separación, parte de la fase líquida de la que proviene el volátil se nebuliza formando un aerosol y es arrastrada junto con el hidruro; también durante la volatilización es posible la formación de vapor de agua, que también sería arrastrado por la corriente de gas.

Los efectos que puede producir este agua son muy variados y aunque son mucho más acusados cuando los hidruros son sometidos a un proceso posterior de retención en NL, algunos autores recomiendan su utilización también en sistemas continuos sin recolección. Así, Vijan y col.¹³ describen un método semiautomático para la determinación de estaño por generación de

su hidruro, en el que recomiendan el uso de ácido sulfúrico como agente desecante antes de introducir el volátil en el tubo de cuarzo del espectrofotómetro de absorción atómica, para evitar la condensación de vapor de agua en el tubo de salida del gas. El mismo efecto se puede conseguir también utilizando una disolución amortiguadora de pH⁶ en lugar de H₂SO₄.

Por concretar los efectos que se atribuyen a la presencia de vapor de agua en sistemas en los que se realiza una retención en NL, se resumen en los siguientes:

1.- Se puede producir un taponamiento en la trampa inmersa en NL (en sistemas que utilizan este tipo de almacenamiento) con todos los problemas que ello ocasiona.

2.- Disminuye la eficacia de la revolatilización de los hidruros, ya que si hay agua en la trampa donde se retienen los hidruros, a la hora de la revolatilización, parte de ellos pueden quedar disueltos en el agua y no ser liberados en su totalidad.

3.- Puede acortar seriamente el tiempo de utilización de las trampas de hidruros, sobre todo cuando éstas utilizan algún relleno cromatográfico. A modo de ejemplo⁴⁷, en la determinación de compuestos organometálicos de Sn por GH-EAA (retención de los hidruros en una trampa de Chromosorb G AW-DMCS recubierto con SP-2100 al 3% inmersa en NL) si no se utiliza trampa de agua, se debe cambiar el empaquetado cada 15 medidas; sin embargo, la utilización de la trampa de agua alarga la vida del relleno cromatográfico cuatro veces.

4.- Si una gran cantidad de agua alcanza el sistema de medida se puede provocar un bloqueo en la respuesta analítica o una saturación en el sistema de detección, cuyo resultado es una distorsión o una pérdida de la señal

analítica. Ejemplos de esto se pueden ver en la determinación del hidruro de Ge por EAMFG⁴⁸ empleando un sistema discontinuo o en determinaciones de hidruros por CG-ECD⁴⁹ en las que el detector se puede contaminar por un exceso de vapor de agua en la mezcla de hidruros.

Por todo ello, aunque el uso de una trampa de agua no es fundamental en el sistema (aparece en forma discontinua en el diagrama de bloques), a la hora de conseguir resultados reproducibles resulta ser una parte imprescindible en algunas técnicas. Para este tipo de sistemas son muchos los tipos de trampas de agua que aparecen en la bibliografía, en función del tipo de hidruro generado, de la técnica de determinación o del procedimiento en sí, aunque se pueden distinguir, en principio, dos grandes tipos, sustancias captadoras de agua a temperatura ambiente y baños fríos.

A) Sustancias captadoras de agua a temperatura ambiente

Sustancias como CaCl_2 , drierita, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, H_2SO_4 , CaSO_4 , K_2CO_3 , silicagel, H_3PO_4 o tamiz molecular, han sido utilizadas en más o menos ocasiones para la eliminación de agua, y aunque todas ellas tienen defensores y detractores, no son muchos los trabajos en los que se haga un estudio comparativo a fondo de las ventajas y problemas que presentan cada una de ellas. Sí tienen cierta relevancia, los trabajos de:

* Mc. Daniel y col.⁵⁰, que comparan la utilización de varias de ellas. La primera que ensayaron fue drierita, recomendada por otros investigadores⁵¹ como agente desecante en la determinación de varios hidruros, observando, sin embargo, que entre un 10 y un 40% del hidruro quedaba retenido. Eliminaron el uso de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ por la posibilidad de una reacción explosiva y probaron también H_2SO_4 , pero los resultados no fueron satisfactorios. Por último ensayan CaCl_2 , que aunque conduce a pérdidas entre un 2 y un 4% del hidruro de selenio (debido probablemente a la

descomposición del volátil provocada por el calor de disolución del compuesto), consiguen resultados bastante reproducibles. Estos autores recomiendan sustituir la trampa después de aproximadamente 20 determinaciones.

* Feldman⁵², que ensaya también el uso de desecantes comunes como CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, silicagel y CaSO_4 , pero todos ellos conllevan a resultados insatisfactorios ya que absorben en mayor o menor grado la arsina, tal y como se había descrito anteriormente⁵³. Puesto que la mayoría de la humedad que acompaña al caudal de gas se debe al aerosol líquido generado por la efervescencia que acompaña a la producción de hidrógeno en la célula de reacción, Feldman pensó que la mayor parte de este aerosol, así como parte del vapor de agua se podía eliminar haciendo incidir directamente el flujo de gas contra una superficie de un líquido higroscópico, como ácido sulfúrico concentrado o H_3PO_4 al 85%, en lugar de un borboteador. El autor obtuvo buenos resultados con ácido fosfórico, colocando dos trampas en serie de este compuesto y entre ambas una trampa de CO_2 (tubo relleno de pastillas de NaOH).

La alternativa de colocar dos trampas en serie, para mejorar el porcentaje de agua retenido, ha sido también propuesta ocasionalmente por otros autores, como Brindle y col.⁵⁴ que utilizan dos trampas consecutivas, una de CaSO_4 y otra de CaCl_2 .

En general, las referencias consultadas parecen indicar que el uso de sustancias químicas como agentes desecantes no conduce a buenos resultados, ya que absorben parte de los hidruros que se generan, y deben ser reemplazadas cada poco tiempo. Para evitar estos inconvenientes se han utilizado trampas de agua constituidas por baños fríos, sin embargo, es necesario reflejar que el uso de estos sistemas está restringido a aquellos

casos en los que la temperatura de volatilización de las sustancias a analizar sea muy inferior a la del agua.

B) Baños fríos

Estas trampas consisten en tubos, generalmente en forma de U, vacíos o con algún relleno inerte (para frenar el paso del gas y favorecer así su retención), inmersos en un sistema térmico cuya temperatura es inferior a 0°C. Se han utilizado de diferentes temperaturas (ver ejemplos en el anexo 4.4), desde baños de hielo (0°C)⁵⁵ hasta baños de nieve carbónica/acetona a -78°C, pasando por temperaturas intermedias conseguidas con baños termostáticos comerciales. Una de las alternativas más originales es la de utilizar la propia trampa criogénica de retención de los hidruros, tal y como describen Andreae y col.⁵⁶. Consiste en un tubo en U de Pirex inmerso en NL, del cual dos terceras partes están rellenas con un empaquetado cromatográfico (OV-3 al 15% en Chromosorb W-AWDMCS) y una tercera parte (la parte más cercana al generador de hidruros) está vacía para permitir la condensación del vapor de agua. Esto elimina la necesidad de utilizar una trampa de agua, tal y como estos mismos autores utilizan en sistemas anteriores⁵⁷.

Se pueden citar algunos ejemplos representativos de sistemas que utilizan baños fríos para la eliminación de agua:

* Etanol a -15 °C (sistema comercial) usado por Ornemark y col.⁷ para la determinación de selenio.

* 2-propanol a -50°C (sistema comercial) propuesto por Cutter y col.⁵⁸ para análisis de arsénico y antimonio, así como para la determinación de algunos compuestos organometálicos de Sn⁵⁹.

Anexo 4.4 Baños fríos

Para obtener temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, se pueden utilizar distintos baños en función de la temperatura que se requiera. En la tabla 4.1 se recogen algunos de estos baños.

Tabla 4.1 Tipos de baños fríos.

Tipo	Proporción	T (°C)
Hielo	-	entre 0 y 5
Hielo-sal	Hielo/NaCl = 1/3	entre -5 y -18
	Hielo/CaCl ₂ = 5/3.5-4	entre -40 y -50
Sales	NH ₄ Cl/NaNO ₃ /H ₂ O = 1/1/1-2	-15
	NH ₄ Cl/H ₂ O = 3/10	-15
	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O/H ₂ O = 11/10	-8
	NH ₄ NO ₃ /H ₂ O = 3/5	-13
CO ₂ /disolvente	CO ₂ /acetona	entre -50 y -70
	CO ₂ /etanol	entre -50 y -70
	CO ₂ /etilenglicol	-15
	CO ₂ /acetonitrilo	-42
	CO ₂ /m-xileno	-72
	CO ₂ /o-xileno(0.4)/m-xileno(0.6)	-58
	CO ₂ /o-xileno(0.8)/m-xileno(0.2)	-32
N ₂ líquido	N ₂ líquido/disolventes	< -100

* Nieve carbónica/2-propanol para la determinación de hidruros por CG con un detector ECD.

* Baño de hielo a 0 °C para la determinación de hidruros de n-butyl Sn por EAA.

* Nieve carbónica/acetona utilizado para la determinación de hidruros de compuestos de metil-Sn por EAA⁴⁷.

4.1.7 TRAMPAS PARA OTROS VOLÁTILES

En algunos casos, es necesaria la utilización de otro tipo de trampas para eliminar la posible interferencia causada por gases no deseables, como puede ser el CO_2 y el H_2S . Es importante indicar que el efecto interferente de estos compuestos está enormemente asociado a la técnica de determinación que se utilice.

El CO_2 puede provenir del aire, de la muestra o del propio NaBH_4 , tal y como describe Feldman⁵². Para eliminarlo se hace pasar a través de un tubo que contiene pastillas de NaOH . Jin y col.⁵⁵ utilizan una trampa de CO_2 en la determinación de especies de Ge, ya que si esa trampa se elimina el pico del monometil-Ge en el cromatograma sale distorsionado e incluso dividido en dos. No se encontró explicación a este fenómeno. Algunos autores colocan la trampa después de la retención en NL, y además su uso es dependiente del tipo de hidruro que se quiera estudiar; así, la trampa es necesaria⁶⁰ para la separación de CO_2 del GeH_4 , pero no para la determinación de SbH_3 , ya que se separa satisfactoriamente del CO_2 en la trampa fría. Finalmente, Braman y col.⁶¹ describen un método similar para la determinación de arsénico inorgánico y compuestos de metil-As.

Otro gas que aparece en algunas determinaciones, aunque con menos frecuencia, es el sulfuro de hidrógeno. Generalmente, su presencia se debe al tipo de muestras analizadas, por ejemplo aguas residuales. La forma de eliminar el H_2S es colocar, antes de la retención en NL, un poco de lana de vidrio o algodón impregnado con acetato de plomo⁴⁵ o de cinc⁵⁸, de forma que se quede precipitado el sulfuro del elemento.

4.1.8 ALMACENAMIENTO

Una vez generado el hidruro, y separado del líquido sobrante se procede a su almacenamiento, para, posteriormente transportarlo al aparato de medida.

La retención de hidruros en NL es, sin duda, la técnica de almacenamiento más utilizada, ya que además de mantener la molécula de hidruro como tal, presenta algunas ventajas frente a otros mecanismos de retención (recipientes a presión) como son: no se retiene el hidrógeno generado, por su extremada baja temperatura de ebullición (-252°C); la cantidad de hidruro que se retiene es superior y se impide más eficazmente la descomposición de los hidruros menos estables.

Hay varios aspectos que se deben considerar a la hora de elegir un baño frío, como sistema de almacenamiento. Esencialmente:

A) Composición del baño

Respecto al tipo de sustancia criogénica utilizada para enfriar el recipiente de almacenamiento, prácticamente la mayoría de los autores han propuesto la utilización de nitrógeno líquido, ya que otras trampas de menor temperatura, en general, presentan pérdidas del volátil, tal y como demuestran McDaniel y col.⁵⁰ al investigar la retención del hidruro de selenio, con el que las trampas de nieve carbónica ofrecen solamente recuperaciones limitadas.

B) Forma del recipiente y relleno.

La mayoría de los autores utiliza un tubo en U; ocasionalmente se ha propuesto el uso de tubos en V para reducir el volumen muerto del sistema, como es el caso de Örnemark y col.⁶². Stevens y col.⁶³, introducen un tipo

de trampa capilar de vidrio, lo que conlleva a un incremento en la eficacia, ya que disminuye la superficie en la que los gases condensados pueden difundir.

El tubo de retención debe estar relleno de algún tipo de material para dificultar el paso de gas y favorecer su retención. En este sentido los mismos McDaniel y col.⁵⁰, indican que utilizar tubos sin relleno conduce a pérdidas considerables en la retención (se puede perder hasta un 30%-40% del selenio).

Aunque se ha propuesto el uso de tubo rellenos por completo, como el diseño de Holak⁶⁴ que en 1969, fue el primero que utilizó NL para retener arsina, o el de Feldman⁵² (cuyo trabajo se centra sobre todo en la forma y geometría de los tubos), la mayoría de las veces se utilizan tubos en los que sólo una rama de la "U", la más alejada del generador, se encuentra rellena, de manera que la parte vacía se utiliza como trampa de agua (si ésta no ha sido ya incorporada al sistema como parte independiente). Diseños que utilizan este tipo de trampas son los de Howard y Arbab-Zavar⁴⁵, Braman⁶⁰⁻⁶¹, Jin y col.⁵⁵, Andreae y col.⁵⁶, y McCabe y Ottaway⁶⁵.

Se han ensayado diferentes tipos de rellenos de estos tubos, con la filosofía de que la interacción sea lo suficientemente fuerte para que el compuesto no atraviese la trampa sin quedar retenido y lo suficientemente débil como para evitar que se produzcan fenómenos de quimisorción o una posterior liberación inadecuada del volátil. Empaquetamientos cromatográficos como Chromosorb G AW-DMCS recubierto de SP-2100 al 3% han sido recomendados ocasionalmente por algunos autores^{55-56,65}, aunque los soportes más empleados son los de vidrio. Hay un trabajo muy interesante de Andreae⁴⁹, que ensayando con diferentes soportes, obtiene como conclusiones que:

* Los empaquetados cromatográficos tipo aceite de silicona sobre Chromosorb W, Porapak Q o tamices moleculares, retienen los hidruros completamente, pero las elevadas temperaturas necesarias para la elucción provocan grandes pérdidas de las arsinas.

* Las esferas de vidrio retienen irreversiblemente los compuestos; incluso después de un pretratamiento de una hora en HCl concentrado hirviendo, dan una recuperación del 80%.

* La lana de vidrio silanizada consigue una retención ideal. También Cutter y col.⁵⁸ utilizan un tubo en U empaquetado con lana de vidrio tratada con dimetildiclorosilano.

Como conclusión, parece que la utilización de un soporte de cierta inercia (lana o esferas de vidrio) previamente silanizado para eliminar su posible actividad residual, puede ser el soporte ideal. Reactivos que se han utilizado para la silanización son trimetilclorosilano⁴⁵ o disolución al 5% de dimetildiclorosilano en tolueno^{7,56}.

C) Liberación posterior de los hidruros

En la mayoría de los trabajos se insiste mucho en que el hidruro no debe ser arrastrado hacia el sistema de medida inmediatamente después de la retención, sino que es necesario esperar un tiempo para conseguir una revolatilización cuantitativa y en bloque. Básicamente se proponen dos alternativas: dejar el tubo a temperatura ambiente el tiempo necesario para la revolatilización de los compuestos, o ayudar a la revolatilización calentando suavemente el tubo, bien a través de una resistencia eléctrica o bien en un baño de agua; esta última alternativa (calentamiento) debe aplicarse con cuidado cuando los hidruros puedan descomponer.

En muchos casos, una vez que los compuestos han sido retenidos, puede ser necesario realizar una revolatilización selectiva de los mismos (estudios de especiación). Se han propuesto dos alternativas para ello:

* Calentar gradualmente la trampa de NL, de forma que los compuestos se separan por su temperatura de volatilización, tal y como demuestran Braman y Foreback⁶⁶. El inconveniente es que hay un cierto solapamiento en los compuestos dado que la retención no se produce de forma localizada en un punto del tubo, sino a lo largo de toda su superficie.

* Paso de los compuestos por una columna cromatográfica después de la trampa de NL. En este último caso, la trampa es introducida en agua caliente para conseguir una rápida elución de todos los volátiles. Kadeg y Christian⁶⁷ realizan una determinación de varios elementos formadores de hidruros, basándose en esta alternativa. Ellos generan, retienen y separan los hidruros de Ge, Sn, As y Sb. La columna que utilizan es una Porapak Q y la detección la llevan a cabo por espectrometría de masas.

Otros investigadores⁵⁸ realizan la determinación simultánea de especies inorgánicas de As y Sb reteniendo los volátiles correspondientes en NL y separándolos por CG en una columna Carbopack B HT con detector de fotoionización.

En ocasiones se utiliza la CG para la separación de especies de un mismo elemento. Por ejemplo, Andreae⁴⁹ describe un método para la determinación de arseniato, arsenito, mono-, di- y trimetilarsina, ácidos monometilarsónico y dimetilarsónico y óxido de trimetilarsina. Estos compuestos son volatilizados a las arsinas correspondientes, retenidos en NL y separados, bien por un calentamiento lento de la trampa o por CG utilizando una columna empaquetada rellena con aceite de silicona D C-550 al 16.5%

sobre Chromosorb W AW DMCS. Los tiempos de retención a 55°C son 29, 96, 176 y 206 segundos para AsH₃, MMA, DMA y TMA respectivamente.

4.2. DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE ARSÉNICO, ANTIMONIO Y SELENIO

En este trabajo se propone un procedimiento para la determinación simultánea de As(III), Sb(III) y Se(IV) por la técnica combinada Generación de Hidruros-Espectrofotometría de Absorción Molecular UV-Vis en Fase Gas (GH-EAMFG). Para ello se ha diseñado y puesto a punto un sistema de generación en continuo de los hidruros, basado en la utilización de un doble proceso de separación líquido-gas, obteniéndose unas condiciones de trabajo óptimas de compromiso para los tres compuestos. Tras la generación, los hidruros son recolectados en una trampa de nitrógeno líquido y posteriormente liberados hacia la cubeta de flujo del espectrofotómetro, en la que se obtiene la medida de la señal transitoria en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 190-250 nm.

En las condiciones óptimas de compromiso recomendadas (caudal de muestra: 35 mL/min en HCl 0.5 N; caudal de reductor: 4 mL/min de NaBH₄ al 4% (m/v)), se obtienen rangos de respuesta lineal desde 30 µg/L para As(III), 30 µg/L para Sb(III) y 100 µg/L para Se(IV), con límites de detección de 20 µg/L, 10 µg/L y 65 µg/L respectivamente.

Finalmente, utilizando un procedimiento de regresión lineal multi-longitud de onda se ha realizado:

- 1 - La determinación simultánea de los tres elementos en diferentes mezclas sintéticas, con buena precisión y exactitud.*
- 2 - El estudio de interferencias de diferentes especies químicas, simultáneamente sobre los tres compuestos, obteniéndose resultados similares a los de otras técnicas que utilizan la generación de hidruros.*

4.2.1. APARATOS Y REACTIVOS.

A) Aparatos

Junto con el equipamiento básico ya descrito (apartado 1.4.2.), se han utilizado los siguientes aparatos:

- Ordenador HP Vectra y software Eureka para tratamiento de datos.
- Bombas peristálticas Maxterflex 7518-10 y 7554-20 y conducciones de Viton o Silicona de 1.6 mm de diámetro interno.

Todos los componentes del sistema de generación, separación y almacenamiento están contruidos de vidrio Pirex y las uniones entre ellos con Tygon.

B) Reactivos

Disolución patrón de arsénico (III), 1000 $\mu\text{g/mL}$, preparada por disolución de As_2O_3 (Merck) en NaOH 5 M, neutralizada con HCl 5 M y diluida con HCl 0.5 M.

Disolución patrón de antimonio (III), 1000 $\mu\text{g/mL}$, preparada por disolución de tartrato de antimonio y potasio hemihidratado [$\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, Merck] en agua y acidificada con HCl 0.5 M.

Disolución patrón de selenio (IV), 1000 $\mu\text{g/mL}$, preparada por disolución de selenio metal extra puro (Merck) en el mínimo volumen de HNO_3 al 60% (m/v) y posterior evaporación casi a sequedad. Se añaden unos 2 mL de agua bidestilada y se evapora a casi a sequedad (dos veces). El residuo se diluye a 1 L con HCl al 10% (v/v).

Acidos concentrados (apartado 1.4.2.).

Las disoluciones de menor concentración se preparan por dilución de estas inmediatamente antes de su uso.

Disoluciones de tetrahidruroborato de sodio (III) (NaBH_4) obtenidas por disolución del reactivo sólido en agua bidestilada. Estas disoluciones se preparan inmediatamente antes de ser utilizadas.

Disoluciones conteniendo las posibles especies interferentes se preparan a partir de las sales cloruros o nitratos.

4.2.2. PROCEDIMIENTO. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

La figura 4.7 muestra un esquema del sistema utilizado. Al mezclador (1) llegan dos flujos que provienen de dos bombas peristálticas, uno de ellos aporta la mezcla de analitos en HCl 0.5 M (35 mL/min) y el otro la disolución de agente reductor, NaBH_4 4% (4 mL/min). Los volátiles generados son separados del resto de la disolución en el primer separador líquido-gas (L-G) (2), donde existe un arrastre de N_2 de 20 mL/min. El resto de la disolución pasa a un segundo separador líquido-gas (3), donde se borbotea un caudal de N_2 gas de 20 mL/min. Seguidamente se unen los dos caudales de gas procedentes de los separadores (2 y 3), y el caudal total se hace pasar a través de una trampa de agua (4) consistente en un tubo en U relleno de anillos Raschig, tal y como se observa en la figura. Dicha trampa está inmersa en un baño de hielo y sal (-10°C aproximadamente). Por último, los hidruros son retenidos en un tubo en U (5) relleno de una pequeña cantidad de esferas de vidrio de 2 mm de diámetro (que se adaptan mejor que los anillos a la geometría de la trampa), inmerso en N_2 LIQ (-196°C), y que está conectado al exterior. Tanto los anillos Raschig como las pequeñas esferas de vidrio están silanizadas. En el anexo 4.5 se describe el método de silanización.

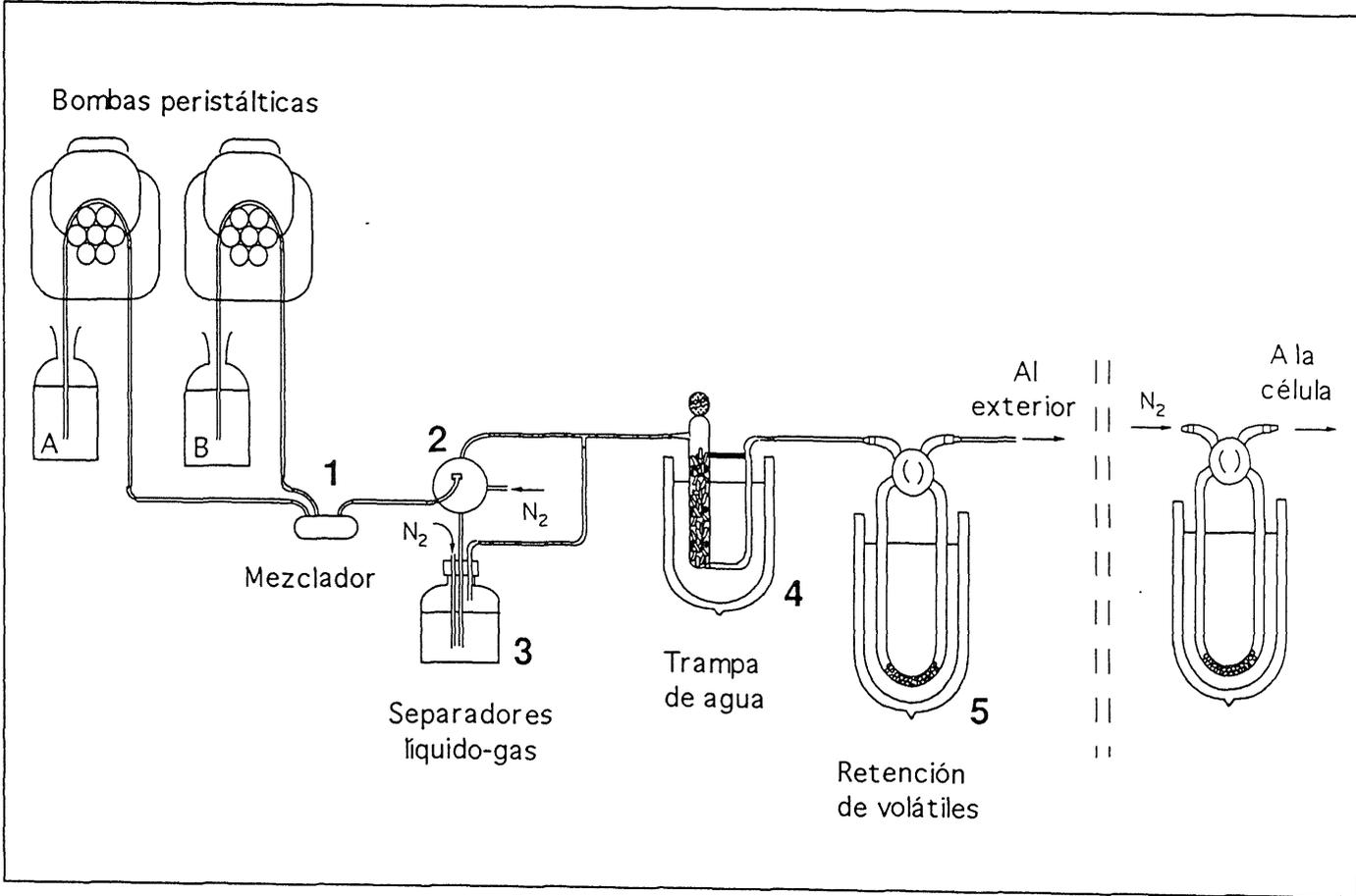


Figura 4.7. Sistema utilizado en la determinación simultánea de As, Sb y Se en continuo.

Anexo 4.5 Silanización

El vidrio es un material que aunque a priori parezca totalmente inerte, puede presentar una cierta actividad. Por tanto se procede a la silanización tanto del soporte utilizado en la trampa de agua (anillos Raschig), como el utilizado para la retención de los volátiles (esferas de 2 mm de diámetro).

El reactivo de silanización es 3-aminopropiltrietoxisilano y el proceso se indica a continuación.

LIMPIEZA DEL VIDRIO

Se toman 10 g de vidrio y se hierven durante 30 min con HNO₃ al 5%.

Se filtra sobre placa porosa, se lava con agua bidestilada y se seca a 95°C.

ACTIVACION DEL VIDRIO

5 mL del reactivo se añaden a 45 mL de agua bidestilada ajustándose el pH cuidadosamente a 3.45 con HCl 5 M.

Se añade el vidrio seco. Se comprueba el pH y se mantiene a 75°C en un baño de agua durante 150 minutos, agitando cada 15 minutos.

El vidrio se filtra sobre la placa porosa, se lava con agua bidestilada y se seca a 95°C.

El proceso se repite hasta asegurar la completa activación del vidrio (tres veces).

El tubo en U donde se produce la retención de los hidruros está provisto de una llave de cuatro vías, de forma que se puede cerrar y quedar almacenados los compuestos retenidos. Realizada la generación de los volátiles durante 5 minutos, el tubo en U se cierra, se saca al exterior durante otros cinco minutos y se introduce en agua caliente (80°C) durante 1 minuto. Una vez transcurrido ese tiempo, los hidruros son transportados hasta la cubeta de flujo continuo, situada en el espectrofotómetro, con un caudal de nitrógeno de 2000 mL/min. Para realizar la medida de la señal transitoria se programa el espectrofotómetro con un programa BASIC mostrado en el Apéndice I (Programa 3), que permite obtener espectros de absorción molecular en el rango de 190-250 nm, zona espectral de absorción de los hidruros (figura 4.8). Cada determinación de las mezclas o de los patrones se realiza como mínimo tres veces.

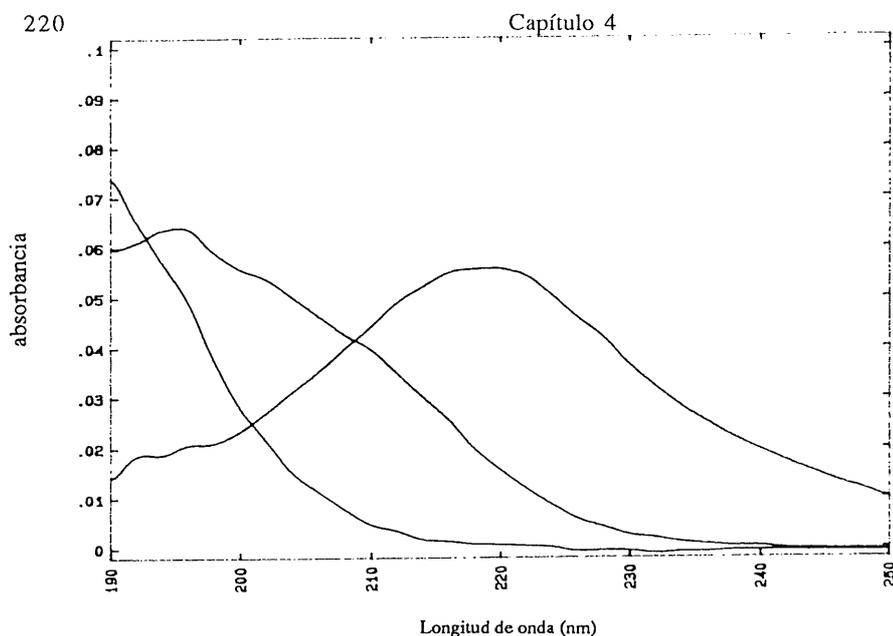


Figura 4.8. Espectros de AM de AsH_3 , SbH_3 y SeH_2 .

Para determinar el contenido de As, Sb y Se en la mezcla, se seleccionan los mayores valores de absorbanza obtenidos a cada una de las 16 longitudes de onda comprendidas entre 190 y 220 nm (la anchura de banda espectral del espectrofotómetro es de 2 nm), y se resuelve el sistema de ecuaciones correspondiente utilizando el programa Eureka[®].

Si se quiere realizar la determinación singular de uno de los elementos, se utiliza el programa 2 (Apéndice I), que ofrece datos de altura y área de pico a una longitud de onda fija. Este programa de medida ha sido utilizado durante todo el estudio de optimización.

4.2.3. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS INSTRUMENTALES

De los estudios realizados anteriormente por EAMFG se ha determinado que de los tres elementos a estudiar, el selenio es el que requiere unas condiciones experimentales más específicas para la generación de su

hidruro (As y Sb se generan cuantitativamente en un mayor rango de condiciones experimentales), además de ser el que presenta una menor sensibilidad. Es por ello que la mayoría de los estudios de optimización se han realizado sobre este elemento, aunque posteriormente se han comprobado con arsénico y antimonio.

A) Mezclador

Los flujos de agente reductor y analito son disoluciones acuosas de densidad y características físicas parecidas, por lo que una vez puestas en contacto su mezcla resulta muy sencilla. Además, durante el contacto de ambas disoluciones se produce hidrógeno gas, que favorece la turbulencia en la zona de unión y asegura un grado de mezcla adecuado. Es por ello que no es necesario poner un especial cuidado en el diseño del mezclador.

Se han construido tres mezcladores de vidrio Pirex, que se muestran en la figura 4.9.

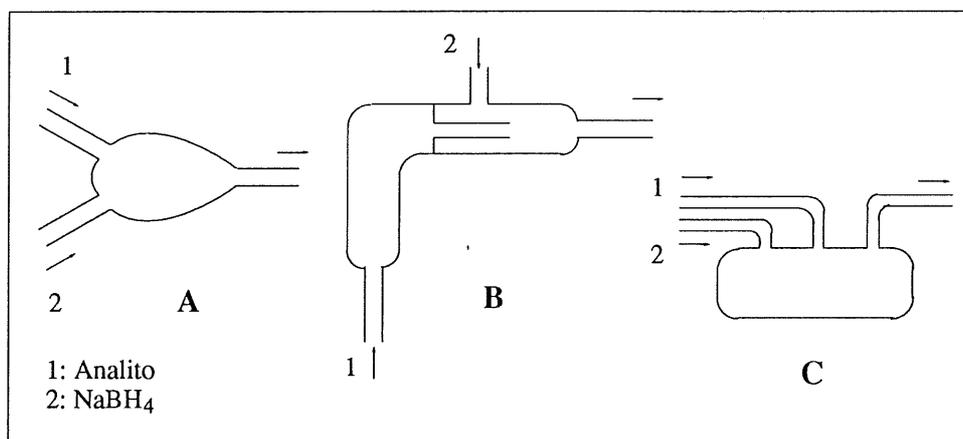


Figura 4.9. Tipos de mezcladores

Las diferencias observadas en los resultados obtenidos con cualquiera de los tres no han sido significativas, por las causas ya comentadas anteriormente, utilizándose para todo el estudio el tipo C.

B) Longitud del reactor

En GH en continuo, el término reactor se refiere a la distancia física existente entre el mezclador y el separador L-G, y es el espacio en el cual se produce la generación de los volátiles. El efecto que puede tener esta parte del sistema ya ha sido revisado en un apartado anterior, en el que se comentaba que, dada la cinética de generación de los hidruros, el efecto de este parámetro es más bien pequeño y en todo caso, distancias largas pueden promover fenómenos de descomposición del volátil y, por tanto, pérdida de sensibilidad, así como problemas asociados al efecto interferente de algunas especies.

Como reactor se ha utilizado conducción de Tygon de distinta longitud. No se han observado diferencias entre los distintos alargamientos ensayados, 3, 10 y 25 cm, por lo que se ha propuesto utilizar la mínima distancia posible: aproximadamente 3 cm.

C) Separador líquido-gas

Se han diseñado distintos separadores líquido-gas de diferentes formas y tamaños, cuya representación viene indicada en la figura 4.10, en la que también se puede observar el % de eficacia relativa de los distintos separadores respecto al separador esférico A con placa porosa (que es el que ofrece una mayor señal). El separador C se ha ensayado en base a una reducción del volumen muerto; sin embargo, durante los ensayos se observa que se produce una gran cantidad de vapor de agua durante la separación, vapor que prácticamente satura la trampa de hielo, por lo que tuvo que

desestimarse su utilización; además, como se aprecia en la figura, la eficacia es menor. Los separadores cilíndricos, tanto D como E (ensayados en base a disponer de una mayor superficie y distancia de separación), resultan incómodos de manejar, ya que el líquido residual se tiene que eliminar del separador con ayuda de una bomba, lo que complica el sistema.

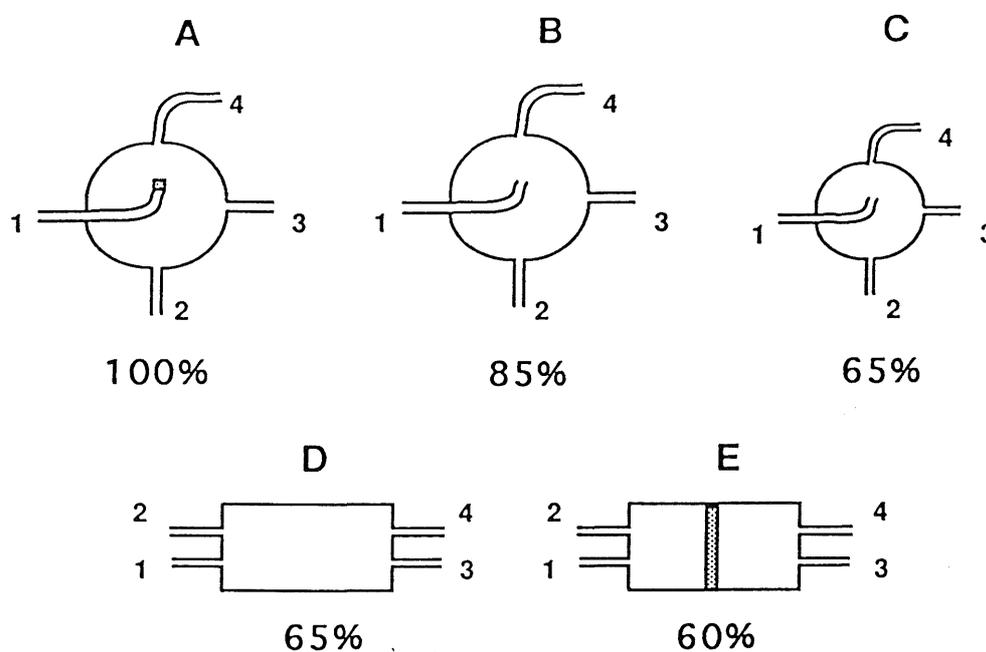


Figura 4.10. Tipos de separadores L-G utilizados.

Para aumentar la eficacia y conseguir un mayor rendimiento del proceso, se ha estudiado la posibilidad de utilizar dos separadores líquido-gas en serie, para lo cual se han realizado ensayos empíricos utilizando diferentes combinaciones de estos separadores; los mejores resultados se obtienen acoplando el separador esférico A con un borboteador (tal como se observa

en la figura 4.10), sistema con el cual se consigue aumentar un 20% la señal respecto de utilizar el separador A sólo.

D) Trampa de agua

Como ya se ha expuesto con anterioridad, durante la etapa de separación, parte de la fase líquida se nebuliza y es arrastrada junto con el hidruro. Esta fase líquida debe ser eliminada previamente a la retención en nitrógeno líquido, para evitar, por un lado, que disminuya la eficacia de la revolatilización de los hidruros y la formación de taponamientos en la trampa, y por otro que el agua alcance a la cubeta del espectrofotómetro, problema que en EAMFG tiene una especial importancia. En la bibliografía, tal y como se ha comentado en el apartado anterior, se han empleado multitud de trampas de agua como drierita, tamiz molecular, perclorato de magnesio, ácido sulfúrico, cloruro cálcico, baños de hielo o baños de nieve carbónica/acetona.

El primer agente desecante que se ha utilizado ha sido cloruro cálcico, que pese a dar resultados aceptables, se debía reemplazar cada poco tiempo, además de provocar la retención parcial de los hidruros. Debido a esto se pensó en la utilización de baños fríos de temperatura adecuada para la retención exclusivamente del agua. Así, baños acetona/CO₂ (-70°C aprox.) no son recomendables porque retienen parcialmente los hidruros. Para asegurar la eliminación total del agua, sin retener los hidruros, se ha utilizado un baño de hielo picado y sal común, que alcanza una temperatura aproximada de -10°C. Dicho baño se prepara cada día y se obtienen resultados excelentes con su uso.

En principio se utilizó un tubo en U convencional (las dos ramas iguales), relleno de anillos Raschig, introducido en el baño de hielo picado/sal común. Sin embargo, para disminuir el volumen muerto se ha sustituido por el que aparece en el sistema general (figura 4.7).

E) Caudal de N₂

La utilización de un caudal de gas portador es necesaria para transportar los volátiles desde su generación hasta su medida.

Se ha utilizado N₂ como gas de arrastre en dos partes muy diferenciadas del sistema. Una para arrastrar los hidruros desde el separador L-G hasta su almacenamiento en la trampa criogénica (caudal de almacenamiento) y otra para transportarlos hasta la cubeta de flujo (caudal de transporte), una vez revolatilizados en la trampa.

Para realizar el almacenamiento de los hidruros, se hace uso del caudal que proviene de ambos separadores (separador y borboteador, propiamente dicho). Se han estudiado caudales de almacenamiento comprendidos entre 10 y 100 mL/min para cada uno de los dos separadores, en todas las combinaciones posibles. Los resultados obtenidos (tabla 4.2) se pueden resumir en los siguientes puntos:

Tabla 4.2. Optimización del caudal de almacenamiento.

Caudal de N ₂ (mL/min)		Absorbancia
Separador	Borboteador	
10	10	-
20	20	0.0100
50	50	0.0084
100	100	0.0020
150	150	0.0010
20	1000	0.0034
50	100	0.0015
100	20	0.0032
100	50	0.0021

1) Independientemente del valor absoluto, ambos caudales deben ser iguales para evitar problemas de retroceso de los gases hacia las fases líquidas correspondientes, lo que conllevaría a una redisolución de los hidruros (con una posible descomposición posterior) y, por tanto, a una menor eficacia de la separación.

2) El caudal debe ser lo más bajo posible, y así, por ejemplo al disminuir el caudal de 100 a 20 mL/min en cada separador, la señal analítica aumenta un 400%; este resultado es lógico si se piensa que cuanto mayor es el caudal, menor es el tiempo de residencia del hidruro en la trampa.

3) Si el caudal es menor de 20 mL/min en cada separador, se produce una cierta retención del propio nitrógeno gas en la trampa criogénica, lo que da lugar a que durante la posterior revolatilización, este nitrógeno también revolatilice, haciendo saltar la zona de seguridad de la llave (que corresponde a la zona de la llave en la que se selecciona la dirección del flujo de gas) provocando el escape de los hidruros, con lo que no se obtiene señal analítica. Es interesante resaltar que el caudal de almacenamiento es uno de los parámetros que más afecta a la señal analítica.

Respecto al caudal de nitrógeno de transporte, se ha realizado un estudio desde 50 mL/min, observándose que a medida que aumenta el caudal van apareciendo señales mayores y más reproducibles, con un óptimo para 2000 mL/min. A partir de este caudal las señales siguen presentando muy buena reproducibilidad, pero un valor menor, debido a un efecto de dilución del hidruro en el seno del gas portador, como ya ha sido observado en estudios anteriores^{48,68-69}.

F) Almacenamiento

Por los antecedentes mostrados y teniendo en cuenta la naturaleza de los volátiles que se están generando, el sistema de almacenamiento elegido ha sido una trampa criogénica. La etapa de almacenamiento o recolección en esta parte de la memoria se ha realizado en NL, ya que interesaba mantener la molécula de los volátiles como tal, y hacer la determinación en fase gas. Son tres los puntos que se deben considerar a la hora de seleccionar el sistema final de almacenamiento: **1)** composición de la mezcla o naturaleza del líquido criogénico, **2)** recipiente sobre el cual se va a producir la retención y **3)** relleno de este recipiente.

1) En los ensayos previos llevados a cabo se han utilizado baños fríos obtenidos a partir de una mezcla de nieve carbónica con algún disolvente orgánico, como acetona o éter dietílico; pero, aunque teóricamente serían válidos para producir la retención, estos ensayos previos indican que el porcentaje de hidruro retenido en estos baños es bastante limitado (gran parte del compuesto queda sin retener), por lo que se desestimó su uso y se ha elegido NL por la comodidad y efectividad de la retención. El NL se coloca en un Dewar para mantener la temperatura durante más tiempo.

2) El siguiente paso es elegir el recipiente más adecuado sobre el que se va a producir la retención, y que va a estar inmerso en el NL. En la bibliografía, lo más utilizado es un tubo en U relleno de algún material. De acuerdo con esta filosofía, se han utilizado los tubos en U mostrados en la figura 4.11 (modelos A y B). En esta figura aparece también un recipiente consistente en una espiral de Tygon.

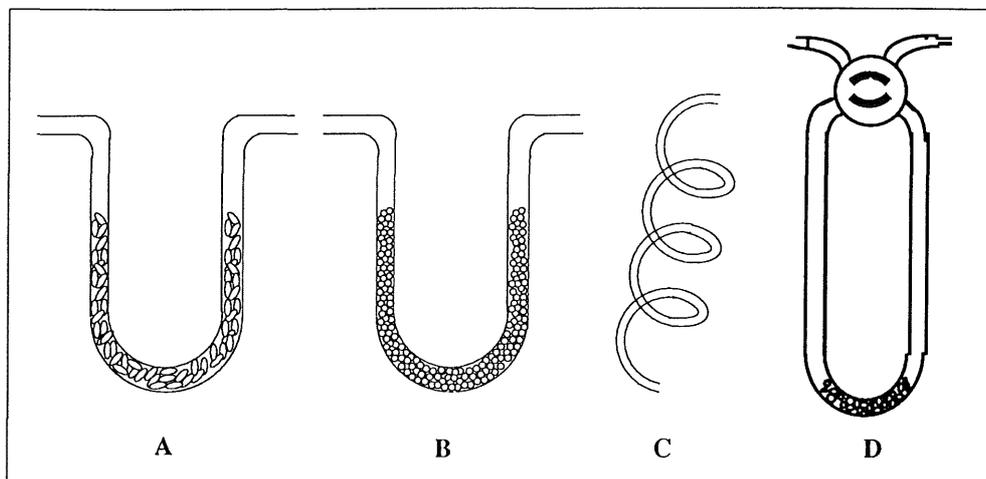


Figura 4.11. Recipientes de almacenamiento.

El modelo B se eliminó desde un principio por la pérdida de carga tan grande que producía, al ser un relleno muy compacto. Con los modelos A y C no se producen los problemas citados anteriormente, obteniéndose señales similares entre si. El inconveniente que presentan los tubos que no disponen de una llave de cierre es que al sacarlos del NL, o se cierran manualmente, utilizando, por ejemplo, pinzas de Morh, o se producen pérdidas de los volátiles durante el proceso.

Pensando, sobre todo, en la comodidad y eficacia de la determinación se ha optado por usar un tubo en U provisto de una llave de cuatro vías (modelo D). El mecanismo es muy simple, de manera que mientras se produce la generación, la llave está abierta (figura 4.12-A), y el hidruro queda retenido en NL, mientras el hidrógeno y el nitrógeno de arrastre salen al exterior. Cuando ha transcurrido el tiempo de generación, la llave se cierra (figura 4.12-B), con lo que el hidruro retenido no puede salir al exterior. Así es posible sacar el tubo del NL y esperar hasta la revolatilización sin peligro de pérdidas.

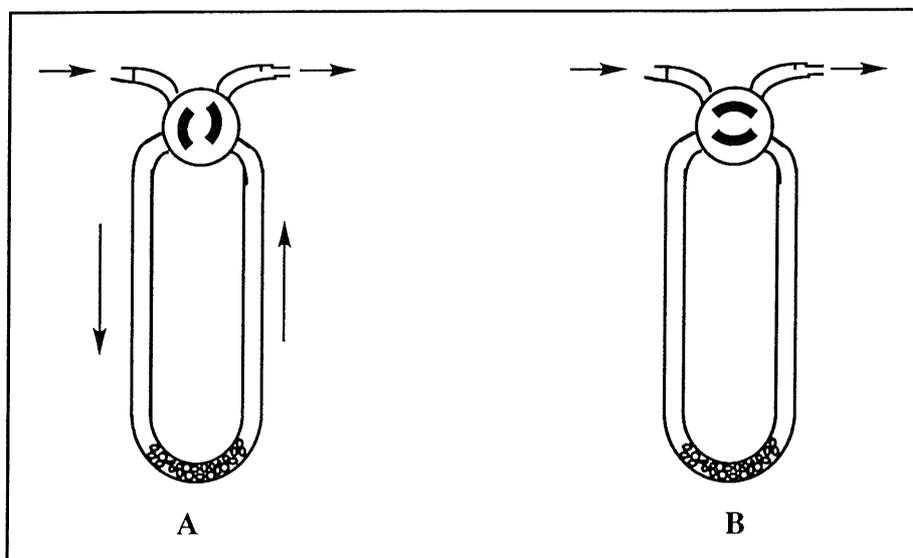


Figura 4.12. Posiciones del tubo de almacenamiento.

Antes de comenzar el proceso de generación, la trampa de los hidruros debe estar inmersa en NL durante un tiempo (2 min aproximadamente) para conseguir una temperatura homogénea en todo el tubo, y asegurar así la reproducibilidad.

3) Respecto al relleno, en la bibliografía se recomiendan diferentes tipos, todos ellos inertes, como lana o soporte de vidrio, o rellenos cromatográficos, aunque se ha indicado también que los soportes más efectivos son los de vidrio silanizados. Para el sistema que ahora se presenta se ha optado por rellenos de vidrio inertes, ya sea anillos Raschig o esferas de 2 mm de diámetro, previamente silanizados. La única cuestión por resolver es si resulta más efectivo tener el tubo relleno o vacío (cara a una mayor estabilidad de los hidruros retenidos). Se han realizado dos series de experiencias en este sentido: en la primera serie (A) se colocan los tubos vacíos, sin ningún relleno; y en la segunda (B) se colocan pequeñas esferas

de vidrio de 2 mm de diámetro. Este relleno produce grandes pérdidas de carga, por lo que se debe colocar muy poca cantidad (figura 4.12). El estudio se hace con As 0.5 $\mu\text{g/mL}$ en HCl 0.25 N y con una concentración de NaBH_4 del 1.5%. Los resultados expresados, como la media de la absorbancia máxima a 190 nm son:

	A	B
Valor medio	0.0434	0.0604
DS	0.0020	0.0027
n	5	5

Como se puede apreciar, apenas si se producen cambios en la precisión de las determinaciones por el hecho de utilizar o no relleno, pero sin embargo el % de compuesto retenido aumenta en prácticamente un 40% al colocar el relleno, lo que demuestra las ventajas de su utilización.

G) Programa de revolatilización

Se ha realizado también un estudio exhaustivo del método más adecuado para conseguir una revolatilización efectiva de los hidruros. Dado que lo que se pretende en este trabajo es demostrar las posibilidades de la EAMFG para determinaciones simultáneas, interesa realizar una revolatilización simultánea de todos los hidruros, y no secuencial, ya que el programa de medida está diseñado para medir todos los volátiles a la vez.

Teniendo en cuenta la naturaleza inestable de los compuestos que se están manipulando, parece poco apropiado conseguir la revolatilización sometiendo el tubo en U a un calentamiento. Por otro lado, dejar que los hidruros revolatilicen solos a temperatura ambiente puede ser también demasiado largo y además puede provocar pérdidas de los volátiles por

difusión a través de los poros del tubo de vidrio. Lo más lógico y efectivo sería utilizar un "programa" de revolatilización en el que se combinen ambos procesos. Los resultados obtenidos en este sentido indican:

1) La necesidad de dejar el tubo en U un tiempo de estabilización a temperatura ambiente antes de introducirlo en el baño de agua caliente (en caso contrario, el alto contraste térmico provoca tarde o temprano la rotura del tubo), siendo óptimo un tiempo de 5 minutos, por encima del cual la señal disminuye, hecho que se puede atribuir a la difusión de los volátiles a través del vidrio anteriormente indicada.

2) La necesidad de someter el tubo en U a un cierto calentamiento tras los cinco minutos de estabilización, siendo óptimo un tiempo de un minuto (en ausencia de tal calentamiento la señal disminuye en aproximadamente un 50%, mientras que con tiempo superiores a un minuto no se observa un aumento en la señal y si un ligero descenso).

4.2.4. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS QUÍMICOS

Aunque las condiciones de generación de estos hidruros y su posterior determinación por EAMFG ya han sido estudiadas en trabajos⁶⁸⁻⁷⁰ anteriores, se ha hecho siempre utilizando procedimientos discontinuos, donde junto con los hidruros generados llegaba a la célula de medida gran cantidad de H₂. Al realizar la retención criogénica, el H₂ se elimina, lo que puede provocar una alteración en la absortividad específica de los volátiles al cambiar el índice de refracción de la mezcla de gases; además en acoplamientos realizados entre la GH y otras técnicas (EAA, fundamentalmente), las condiciones de generación varían en función de si se utiliza un método continuo o discontinuo. Por estas razones se ha realizado un nuevo estudio de los principales parámetros químicos que pueden afectar

al rendimiento de generación, como son la acidez del medio y la concentración y caudal de reductor.

A) Concentración de NaBH_4

Como se observa en la tabla 4.3, el efecto de este parámetro se ajusta a los modelos clásicos de optimización, con un valor máximo de señal para concentraciones comprendidas entre un 4 y un 6%; el descenso que se observa a concentraciones mayores es explicable en base a la gran cantidad de hidrógeno generado, que dificulta la circulación del gas portador N_2 a través del sistema, tal y como se deduce de la pérdida de carga que se observa en el manómetro que controla el caudal de ese gas. Para valores menores del 2% puede existir un déficit de agente reductor, con lo que la generación del hidruro no es cuantitativa.

Tabla 4.3. Variación de absorbancia con la concentración de NaBH_4

NaBH_4 conc. [% (m/v)]	Absorbancia
2	0.0055
4	0.0094
6	0.0092
8	0.0081

B) Acidez

En cuanto a la acidez necesaria para la generación, estudios realizados con hidruro de selenio indican que en el rango comprendido entre 0.5 y 2 M en HCl, la señal prácticamente no se modifica (figura 4.13), disminuyendo

ligeramente para valores de acidez menores; concentraciones de ácido más altas no son recomendables por la misma razón expuesta anteriormente.

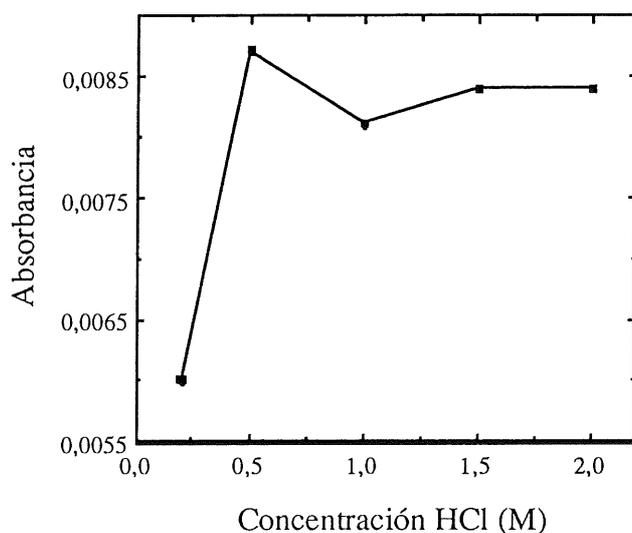


Figura 4.13. Variación de absorbancia con la concentración de HCl.

A modo de resumen, en la tabla 4.4 se recogen las condiciones óptimas encontradas para la determinación simultánea de As, Sb y Se.

Tabla 4.4. Condiciones óptimas para la determinación simultánea de As, Sb y Se

Caudal analito.....	35 mL/min
Caudal reductor.....	4 mL/min
Caudal N ₂ separador.....	20 mL/min
Caudal N ₂ borboteador.....	20 mL/min
Caudal N ₂ de medida.....	2000 mL/min
Acidez.....	0.5 M en HCl
Reductor.....	NaBH ₄ al 4% (m/v)

Tiempo de generación.....	5 min
Tiempo de estabilización.....	5 min
Tiempo de calentamiento.....	1 min

4.2.5 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

En las condiciones instrumentales y químicas óptimas encontradas (ver Optimización de Parámetros), se han realizado los estudios de calibración individuales para cada elemento, empleando sus longitudes de onda de máxima absorbancia, es decir, 190, 198 y 220 nm para As, Sb y Se respectivamente.

Los valores de sensibilidad (pendientes de las rectas de calibrado) obtenidos se indican en la tabla 4.5; en la misma se indican los límites inferiores del rango de respuesta lineal, los límites de detección, y los valores de reproducibilidad (expresados como DER), obtenidos para dos concentraciones diferentes de cada elemento, una de las cuales corresponde al límite inferior del rango de respuesta lineal y otra a valores de concentración superiores. El LD se ha calculado como:

$$LD = \frac{2 DE}{m}$$

donde DE es la desviación estándar del blanco y m la pendiente de la recta de calibrado.

Como se puede desprender de los valores indicados As(III) y Sb(III) presentan una mayor sensibilidad que Se(IV), sin embargo esas diferencias no se mantienen en los límites de detección. Eso es atribuible a que el máximo de absorbancia del Se(IV) aparece en una zona espectral en la que la oscilación de la línea de base de la señal analítica, es menor. En cualquier

caso, los parámetros analíticos obtenidos son mucho mejores que los observados en el caso de realizar las determinaciones en discontinuo, y son adecuados para determinaciones de estos compuestos a nivel de traza.

Tabla 4.5. Características analíticas.

Elemento	Sensibilidad ($\mu\text{g/mL}$)	Límite Inferior ($\mu\text{g/mL}$)	LD ($\mu\text{g/mL}$)	DER [#] (%)	DER ^{&} (%)
As	0.1020	0.030	0.020	10.5	3.6
Sb	0.1720	0.030	0.010	10.1	3.8
Se	0.0307	0.100	0.065	11.0	4.0

[#] Obtenido para una concentración igual al límite inferior.

[&] Obtenido para una concentración cinco veces superior al límite inferior.

4.2.6. DETERMINACIONES SIMULTÁNEAS

A) Elección del Método

El procedimiento más sencillo para realizar la determinación cuantitativa de dos o más especies en una mezcla a partir de medidas de absorción molecular, es aplicar el Método Directo (MD). Este método toma como base la aditividad de las absorbancias, según la cual la absorbancia que presenta una disolución mezcla de varias especies, a una longitud de onda, es igual a la suma de las absorbancias de cada una de esas especies a esa longitud de onda. La metodología para llevar a cabo esas determinaciones se realiza, en el caso concreto de una mezcla ternaria (A, B y C), en los siguientes pasos:

1.- Obtener la absorptividad específica de cada uno de los analitos, a tantas longitudes de onda como compuestos se quieran determinar en esa mezcla (en este caso, a tres longitudes de onda).

2.- Obtener el valor de absorbancia de la muestra a las longitudes de onda seleccionadas. Clásicamente las longitudes de onda se eligen en base a parámetros de sensibilidad y por tanto se suelen escoger las que corresponden a los máximos de absorción de los compuestos de la mezcla, pero también se pueden escoger en base a criterios de precisión. Un método sencillo para ello es el propuesto por DiTusa⁷¹, que se comenta posteriormente en el apartado referente a la determinación de especies de azufre (anexo 4.6).

3.- Resolver el sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas obtenido a partir de estos datos, y que sería el siguiente:

$$\text{Abs}(\lambda_1) = a_A(\lambda_1)[A] + a_B(\lambda_1)[B] + a_C(\lambda_1)[C]$$

$$\text{Abs}(\lambda_2) = a_A(\lambda_2)[A] + a_B(\lambda_2)[B] + a_C(\lambda_2)[C]$$

$$\text{Abs}(\lambda_3) = a_A(\lambda_3)[A] + a_B(\lambda_3)[B] + a_C(\lambda_3)[C]$$

donde $\text{Abs}(\lambda_1)$, $\text{Abs}(\lambda_2)$ y $\text{Abs}(\lambda_3)$, representan los valores de absorbancia de la muestra a las tres longitudes de onda seleccionadas (obtenidos en la etapa 2); $a_A(\lambda_1)$, $a_B(\lambda_1)$, $a_C(\lambda_1)$, $a_A(\lambda_2)$, $a_B(\lambda_2)$, $a_C(\lambda_2)$, $a_A(\lambda_3)$, $a_B(\lambda_3)$, y $a_C(\lambda_3)$, representan los valores de absorptividad específica de los tres componentes a las tres longitudes de onda (obtenidos en la etapa 1); y $[A]$, $[B]$ y $[C]$, son las concentraciones desconocidas a determinar.

Este procedimiento ha dado buenos resultados en algunas aplicaciones, y así, en este grupo de investigación se han determinado Bi y Se⁷⁰, ó As(III) y Se(IV)⁷² en mezclas binarias por GH-EAMFG. Sin embargo, cuando se quieren realizar otras determinaciones simultáneas, como por ejemplo As(III) y Sb(III) por la misma técnica, u otras mezclas más sencillas, como dicromato y permanganato por EAM directa en fase líquida, se observa que los resultados obtenidos no coinciden esencialmente con los reales⁷³.

En general se ha indicado que cuando el grado de solapamiento espectral entre los compuestos a determinar es pequeño, es decir, cuando los máximos de absorbancia aparecen a longitudes de onda muy distintas, el método directo conduce a resultados esencialmente buenos. Sin embargo, cuando el solapamiento espectral es alto, es decir, los máximos de absorbancia están muy próximos, los resultados obtenidos son malos. Estos resultados no se pueden tomar como aspectos generales, ya que en muchos casos tampoco se cumplen.

Para esas situaciones (en las que el MD no da buenos resultados), se han ideado algunos métodos matemáticos de tratamiento de datos que pueden dar lugar a resultados mejores. Dentro de ellos, los más populares son los Métodos Multilongitud de Onda (ML), que admiten diferentes variantes. Una de las más sencillas se basa en emplear procedimientos que, desde el punto de vista de experimental, son bastante similares al explicado anteriormente, dado que su aplicación requiere también obtener los valores de absorptividad de cada uno de los componentes a las diferentes longitudes de onda que se consideren y obtener el valor de absorbancia de la mezcla a todas las longitudes de onda seleccionadas. A diferencia del método anterior, el número de ecuaciones que se utiliza es muy superior al número de incógnitas, es decir, el número de longitudes de onda a considerar es mayor al número de componentes a determinar.

A la hora de diseñar un procedimiento multi-longitud de onda hay varios aspectos a tener en cuenta:

- 1.- Los resultados obtenidos deben ser reproducibles, es decir, se deben emplear longitudes de onda de medida que ofrezcan una varianza de los resultados pequeña.

2.- Aunque el número de ecuaciones debe ser superior al de incógnitas, no es necesario utilizar todas las longitudes de onda disponibles (es decir, todas las que el instrumento de medida proporcione). El número total de ecuaciones y las longitudes de onda que se utilicen, normalmente se determinan de forma empírica, en base a los resultados experimentales obtenidos con disoluciones de concentración conocida.

3.- Aunque se hace uso de la aditividad de la ley de Beer-Lambert, la formulación matemática de las ecuaciones debe ser adecuada. En este sentido y para el caso concreto de la resolución de mezclas en las que el blanco puede presentar absorción, una formulación adecuada de las ecuaciones supondría considerar el mismo número de veces el valor de blanco en ambos miembros de la ecuación.

De la resolución de este sistema de ecuaciones, se obtienen generalmente resultados experimentales que se ajustan mucho mejor a los valores reales.

La resolución de este tipo de sistemas de ecuaciones requiere la utilización de algún programa de cálculo. Se ha escogido para ello el programa EUREKA como soporte informático. Dicho programa resuelve el sistema de forma iterativa, de manera que las desviaciones entre los valores de absorbancia experimentales y los que se obtienen con los valores de concentración encontrados durante la resolución, sean mínimos. Para la aplicación de este tipo de programas, todos estos métodos pueden ser modificados o completados a su vez con un tratamiento estadístico de los datos que permita corregir errores accidentales en los datos obtenidos.

En esta parte de la memoria se aborda la posibilidad de realizar la determinación simultánea de arsénico, antimonio y selenio por el

procedimiento previamente optimizado, comparando los resultados obtenidos por ambos métodos, Directo y Multilongitud de Onda.

B) Resultados

Los valores de absorbancia de todas las disoluciones utilizadas, ya sean patrón o mezclas, se han obtenido por triplicado y los valores de DER fueron, en todos los casos inferiores al 5%. Puesto que ambos métodos hacen uso de los valores de absorptividad de cada uno de los componentes a diferentes longitudes de onda, el primer paso a realizar es obtener, precisamente, las ecuaciones de las rectas de calibrado en todo el rango de longitudes de onda de trabajo. Estas ecuaciones, para el rango comprendido entre 190 y 220 nm, aparecen reflejadas en el Apéndice II .

El contraste de los dos métodos se ha realizado utilizando una serie de mezclas sintéticas de los tres elementos As, Sb y Se. Los valores de absorbancia de las mezclas a cada longitud de onda se han obtenido utilizando el programa 3 indicado en el apéndice I.

Inicialmente, se ha utilizado el Método Directo para la resolución de las mezclas. Se han realizado las determinaciones empleando las longitudes de onda de los máximos (190, 198 y 220 nm) (figura 4.8) y las longitudes de onda de máxima precisión según DiTusa y col.⁷¹ (190, 216 y 226 nm) (figura 4.14). Los resultados obtenidos con mezclas sintéticas de As(III), Sb(III) y Se(IV) son bastante inexactos e imprecisos, tal y como se puede ver en la tabla 4.6.

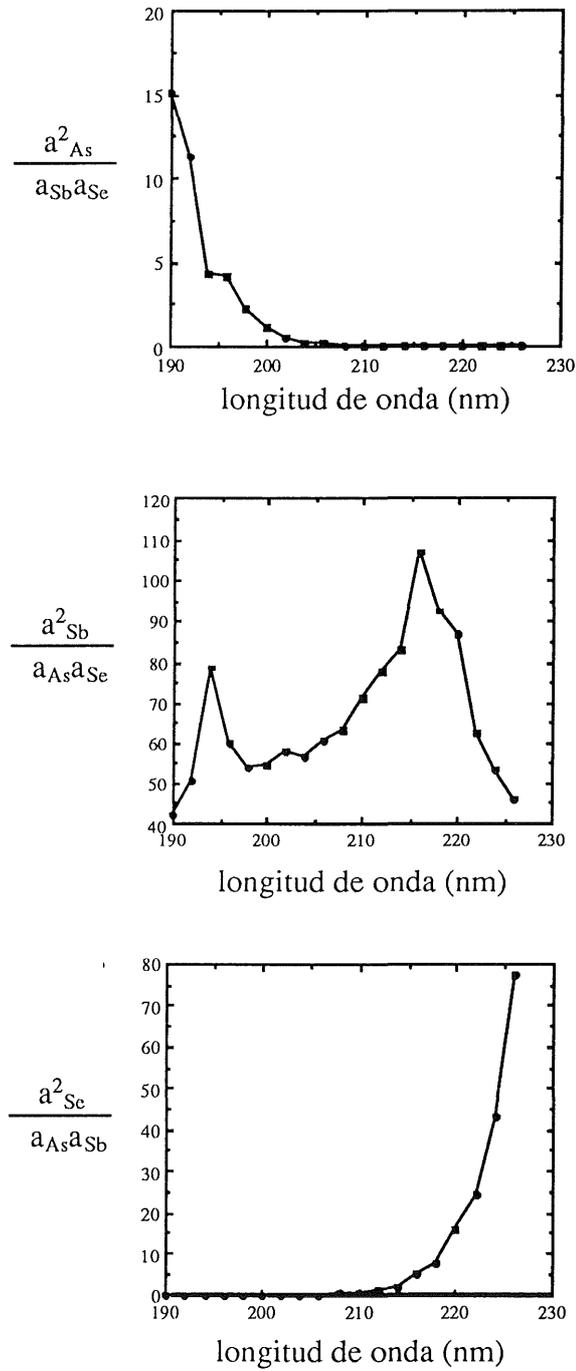


Figura 4.14. Elección de longitud de onda por criterios de precisión.

Tabla 4.6. Resultados Método Directo.

Mezclas		A	B
Mezcla 1	[As] _{real} = 0.05	*	*
	[Sb] _{real} = 0.05	0.07	0.04
	[Se] _{real} = 0.50	0.71	0.75
Mezcla 2	[As] _{real} = 0.40	0.45	0.40
	[Sb] _{real} = 0.40	0.24	0.29
	[Se] _{real} = 0.20	0.28	0.16
Mezcla 3	[As] _{real} = 0.20	0.31	0.27
	[Sb] _{real} = 0.20	0.07	0.10
	[Se] _{real} = 2.0	2.1	2.0
Mezcla 4	[As] _{real} = 0.40	0.48	0.39
	[Sb] _{real} = 0.05	*	0.07
	[Se] _{real} = 2.0	2.5	2.4
Mezcla 5	[As] _{real} = 2.0	1.2	1.4
	[Sb] _{real} = 2.0	1.7	1.5
	[Se] _{real} = 5.0	4.6	4.8
Mezcla 6	[As] _{real} = 1.0	0.8	0.40
	[Sb] _{real} = 0.05	0.07	0.29
	[Se] _{real} = 0.50	0.56	0.16
Mezcla 7	[As] _{real} = 0.05	*	0.40
	[Sb] _{real} = 1.0	1.2	0.29
	[Se] _{real} = 0.50	0.73	*

A Utilizando las longitudes de onda de los máximos (190,198 y 220 nm)

B Utilizando las longitudes de onda seleccionadas en base a precisión (190,216 y 226 nm)

* Valores por debajo del límite de cuantificación.

En la figura 4.15 se pueden ver los espectros de AM de las mezclas ternarias de As, Sb y Se que se han ensayado.

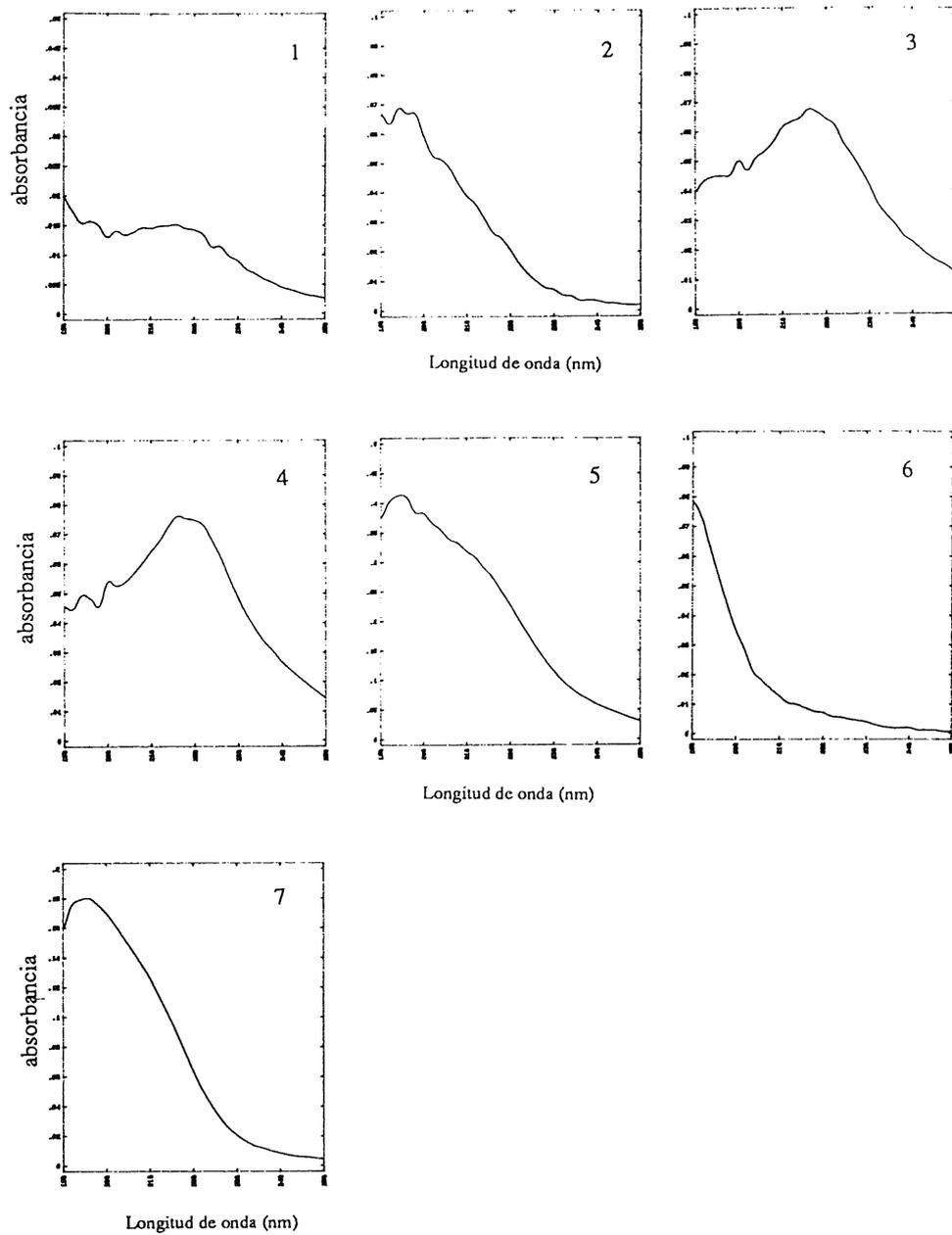


Figura 4.15. Espectros de AM de las mezclas ternarias de As, Sb y Se.

A la vista de los resultados obtenidos con el MD, se ha decidido abordar la determinación utilizando un Método Multi-longitud de onda, para lo cual se ha planteado un sistema constituido por tantas ecuaciones (similares a las indicadas anteriormente) como longitudes de onda se quieran utilizar (siempre mayor que tres), siendo las concentraciones de los tres elementos las incógnitas. Se ha indicado anteriormente que la formulación de las ecuaciones debe ser la adecuada y para ello se debe sustraer dos veces el valor del blanco en el segundo miembro de las ecuaciones, ya que dicho blanco presenta una cierta absorbancia. Si esto no se hace, se estaría contando la absorbancia del blanco tres veces en el lado derecho de la ecuación, y una sola vez en el izquierdo. Las ecuaciones tienen por tanto, la siguiente forma:

$$\text{Abs}(\lambda_1) = a_A(\lambda_1)[A] + a_B(\lambda_1)[B] + a_C(\lambda_1)[C] - 2\text{Abs}_{\text{blanco}}(\lambda_1)$$

$$\text{Abs}(\lambda_2) = a_A(\lambda_2)[A] + a_B(\lambda_2)[B] + a_C(\lambda_2)[C] - 2\text{Abs}_{\text{blanco}}(\lambda_2)$$

$$\text{Abs}(\lambda_3) = a_A(\lambda_3)[A] + a_B(\lambda_3)[B] + a_C(\lambda_3)[C] - 2\text{Abs}_{\text{blanco}}(\lambda_3)$$

Por los motivos anteriormente expuestos, se han realizado los cálculos utilizando diferentes rangos de longitud de onda. Tal como se puede apreciar en la tabla 4.7, los mejores resultados se obtienen empleando todo el rango de longitudes de onda comprendido entre 190 y 220 nm, lo que hace un total de 16 ecuaciones. Si se consideran otros rangos de concentración se obtienen puntualmente buenos resultados para uno u otro de los componentes de la mezcla, pero para los tres componentes sólo se observan buenos resultados en todo el rango indicado.

Tabla 4.7. Resultados MML en distintos rangos

Mezclas	Rangos λ (nm)						
	190-220	200-220	190-198 210-220	190-208	196-220	196-214	
Mezcla 1	[As] _{real} = 0.05	0.04	0.06	*	*	0.03	*
	[Sb] _{real} = 0.05	0.06	0.04	0.06	0.07	0.05	0.07
	[Se] _{real} = 0.50	0.62	0.7	0.66	0.55	0.68	0.62
Mezcla 2	[As] _{real} = 0.40	0.39	0.27	0.36	0.37	0.41	0.43
	[Sb] _{real} = 0.40	0.36	0.30	0.29	0.29	0.27	0.26
	[Se] _{real} = 0.20	0.20	0.16	0.16	0.11	0.24	0.28
Mezcla 3	[As] _{real} = 0.20	0.21	0.17	0.23	0.24	0.26	0.29
	[Sb] _{real} = 0.20	0.17	0.12	0.13	0.13	0.10	0.10
	[Se] _{real} = 2.0	2.0	2.0	2.0	1.8	2.1	2.1
Mezcla 4	[As] _{real} = 0.40	0.40	0.46	0.37	0.33	0.40	0.38
	[Sb] _{real} = 0.05	0.06	0.05	0.08	0.11	0.06	0.06
	[Se] _{real} = 2.0	2.3	2.4	2.3	2.0	2.4	2.4
Mezcla 5	[As] _{real} = 2.0	1.7	1.1	1.1	1.0	1.4	1.4
	[Sb] _{real} = 2.0	1.8	1.6	1.7	1.8	1.6	1.6
	[Se] _{real} = 5.0	4.8	4.6	4.2	3.3	4.7	4.7
Mezcla 6	[As] _{real} = 1.0	0.93	0.96	0.78	0.79	0.83	0.77
	[Sb] _{real} = 0.05	0.06	*	0.07	0.07	0.05	0.08
	[Se] _{real} = 0.50	0.51	0.66	0.50	0.42	0.53	0.41
Mezcla 7	[As] _{real} = 0.05	0.05	0.08	*	*	0.03	*
	[Sb] _{real} = 1.0	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2
	[Se] _{real} = 0.50	0.62	0.81	0.68	0.51	0.76	0.67

* Valores por debajo del límite de cuantificación.

A la vista de los resultados mostrados en la tabla anterior, se pueden hacer algunos comentarios:

.- No existe un rango de longitudes de onda adecuado para todas las mezclas ensayadas y en el que todas las determinaciones se puedan realizar con la máxima exactitud.

.- Como es de esperar, cuanto más baja es la concentración de un compuesto, el error cometido es mayor. Para estimar la bondad de los resultados observados para cada uno de ellos resulta mejor revisar aquellas muestras en los que estos se encuentren en una concentración significativamente alta. Los resultados indican:

* El As se puede determinar mejor cuando en el intervalo de longitudes de onda considerado se incluyen las correspondientes al principio del espectro, que es donde el elemento presenta su máxima absorción. Sin embargo, resultan muy sorprendentes los relativamente buenos valores obtenidos con el intervalo 200-220 en el que la absorbancia del compuesto es muy pequeña.

* El Se es el elemento que globalmente, ofrece una mayor exactitud, con mejores valores cuanto más se encuentra desplazado el intervalo hacia la zona de 220 nm, aunque también resulta interesante observar como en la zona 190-208 nm se siguen obteniendo resultados relativamente aceptables.

* El Sb es el elemento que peores resultados presenta, con ciertas anomalías también entre su zona de absorbancia y el rango de mejor exactitud.

.- La mejor solución de compromiso se obtiene cuando se utiliza todo el rango de longitudes de onda comprendido entre 190 y 220 nm, que es el intervalo más recomendable.

.- Como se puede ver, el método Multilongitud de onda ensayado conduce a resultados mucho mejores que los obtenidos por el método directo.

4.2.7. INTERFERENCIAS

Una de las aplicaciones más interesantes del método propuesto en el apartado anterior para la determinación simultánea de los tres elementos, es que permite realizar un estudio de interferencias conjunto para las tres especies.

Para ello se han preparado disoluciones que contengan concentraciones de As, Sb y Se de 0.1, 0.1 y 1 $\mu\text{g/mL}$ respectivamente, junto con la concentración a ensayar del elemento potencialmente interferente. Cada una de estas disoluciones es considerada como una muestra desconocida y se somete al procedimiento de generación y determinación; los resultados obtenidos se tratan por el procedimiento matemático anteriormente expuesto. Las concentraciones obtenidas por el método fueron comparadas con las reales, pudiendo obtenerse de esta manera el grado de interferencia. En la tabla 4.8, se indican las relaciones (m/m) para las cuales la concentración obtenida varía en menos de un 10% respecto a la real. Todas las pruebas se han realizado por triplicado.

Tabla 4.8. Estudio de interferencias.

Especies	As	Sb	Se
Ca, Mg, Sr, Ba, Cr, Mn	4000*	4000*	1000*
Fe	4000*	4000*	500
Hg	4000*	4000*	1000*
Te	1000	1000	250
Pb	1000	1000	50
Sn	100	100	100
Ge	50	4000*	1000*
Ni	40	40	5
Co	40	40	5
Cu	100	100	10
Bi	200	20	50
Cd	2000	2000	500
Al, Zn	4000*	4000*	1000*

* Máxima relación ensayada

Como se puede ver, este nuevo procedimiento de abordar los estudios de interferencias presenta dos ventajas sobre los métodos tradicionales consistente en ir ensayando el efecto de cada especie potencialmente interferente sobre cada analito:

1) Se reduce considerablemente el número de ensayos a realizar, con el consiguiente ahorro de tiempo y reactivos.

2) Los resultados se aproximan más a una situación real, en la que la especie interferente actuaría de forma simultánea sobre los tres compuestos. En estas condiciones tanto el mecanismo como el nivel de interferencia no tiene por qué coincidir con el que se observa cuando sólo hay un analito.

Los comentarios más importantes que se pueden hacer a los resultados anteriores, se pueden resumir en los siguientes puntos:

1) En general el grado de interferencia de las especies es inferior que cuando se realiza la generación utilizando sistemas discontinuos, según queda de manifiesto sobre todo en elementos tan importantes como Co, Cu y Ni. Estos resultados están de acuerdo con los manifestados por otros autores.

2) Cabe destacar la interferencia de algunos elementos formadores de hidruros, que provocan incrementos de la señal analítica solamente en aquella zona en la que ellos absorben. Casos como el del Ge, cuyo hidruro presenta un espectro similar al del As, y que provoca una fuerte interferencia sobre este elemento (figura 4.16), o como el del Sn, que absorbe en la zona de los tres hidruros, son los ejemplos más representativos. Este efecto de interferencia permitiría, de alguna manera, incorporar estos elementos a la mezcla de As, Sb y Se, como posible analitos en determinaciones simultáneas de un mayor número de especies, tal y como se verá más adelante.

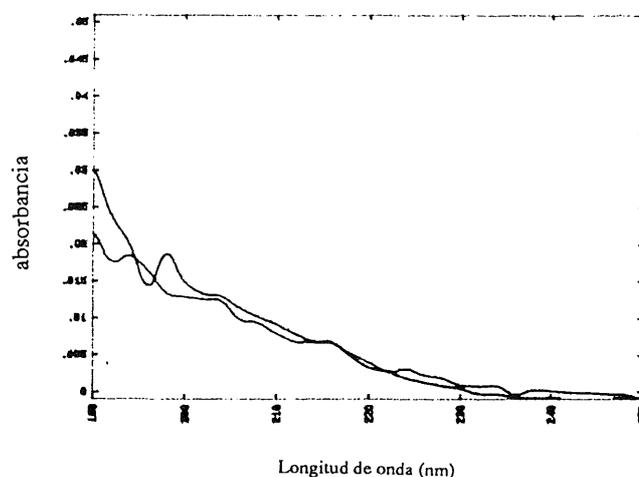


Figura 4.16. Interferencia del Ge en la determinación de As, Sb y Se.

3) Cadmio y plomo provocan una interferencia positiva (figura 4.17), lo que podría indicar la generación de los hidruros de estos elementos o la formación de especies gaseosas más complejas, como hidruros mixtos.

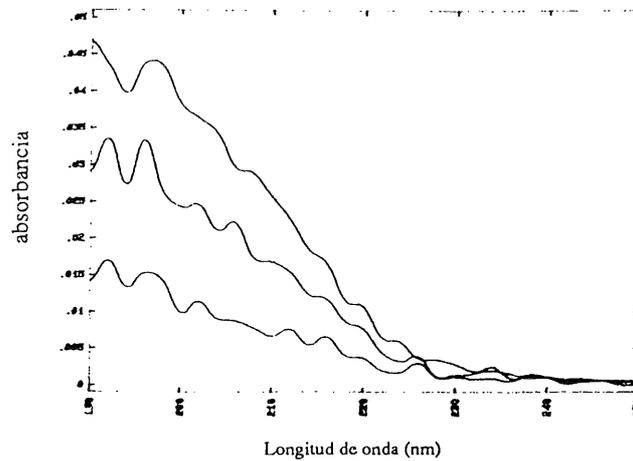


Figura 4.17. Interferencia del Cd y Pb en la determinación de As, Sb y Se.

Para comprobar la formación de los hidruros de Pb y Cd se han preparado disoluciones de igual concentración que en el estudio de interferencias y se ha sometido al mismo procedimiento. La señal obtenida para ambos elementos se muestran en la figura 4.18, y como se puede observar coinciden con la señal del blanco. De esto se deduce que no se forman los hidruros de estos elementos.

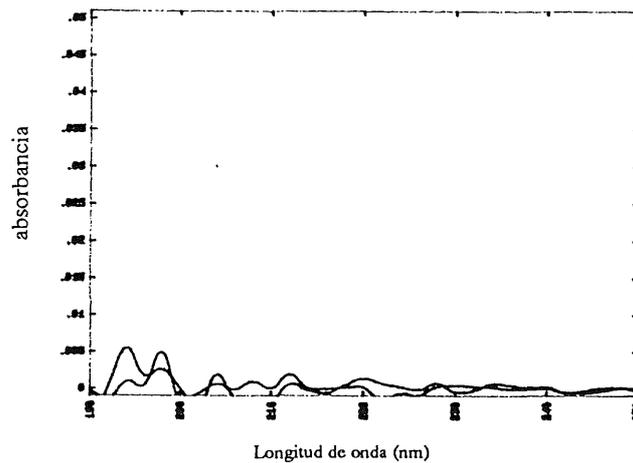


Figura 4.18. Espectros obtenidos generando los hidruros de Cd y Pb individualmente.

4.3 DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE ARSÉNICO, ANTIMONIO, SELENIO Y ESTAÑO

En esta parte de la Memoria se propone dar un nuevo paso en la determinación de especies formadoras de hidruros por EAMFG e incorporar nuevos analitos a la mezcla de arsénico, antimonio y selenio, ya estudiada. De los ensayos realizados, el compuesto que mejor se puede adaptar al sistema es el estaño. Dado que las condiciones de generación de este nuevo hidruro son significativamente distintas de las de los otros tres es necesario modificar el sistema de generación en continuo y realizar un triple proceso de separación líquido-gas (L-G) manteniendo una sólo etapa de preconcentración en nitrógeno líquido (NL). La generación de los cuatro hidruros se realiza gradualmente por variación de la acidez durante el proceso.

El nuevo procedimiento de generación supone una pérdida de sensibilidad general para los cuatro compuestos, pero ésta se ve plenamente compensada por la posibilidad de realizar la determinación cuádruple.

A la vista de los resultados obtenidos para la determinación simultánea de arsénico, antimonio y selenio por generación de hidruros, y con la experiencia del grupo de investigación en este tipo de FV, se ha pensado en incorporar a estos tres elementos, otros capaces de formar hidruros en condiciones similares. *A priori*, no cabría descartar ninguno de los elementos formadores de hidruros que se generen en condiciones similares. Los elementos investigados han sido: estaño, bismuto, cadmio, plomo, germanio y telurio.

El estaño es un elemento que, en base a los estudios ya realizados por EAMFG en discontinuo, se puede pensar que va a dar buenos resultados en las condiciones de As, Sb y Se. Las primeras pruebas realizadas han permitido obtener señales analíticas reproducibles en condiciones no muy alejadas de las correspondientes a los otros elementos, por lo que se ha decidido realizar un estudio más en profundidad, del que a continuación se exponen los resultados obtenidos.

4.3.1. APARATOS Y REACTIVOS

A) Aparatos

Los aparatos e instrumentos utilizados han sido los descritos en el apartado 4.2.1. A éstos se ha incorporado una nueva bomba peristáltica Ismatec S.A. MS-4 Reglo.

B) Reactivos

Igualmente, los reactivos y disoluciones utilizados han sido los citados en el apartado 4.2.1. A éstos se ha incorporado la disolución patrón (Panreac) de Sn de 1000 µg/mL.

4.3.2. ENSAYOS PREVIOS

Las primeras pruebas se han hecho con el sistema de determinación de As, Sb y Se mostrado en la figura 4.7; la filosofía de estas primeras pruebas es intentar modificar lo menos posible el sistema instrumental y las condiciones optimizadas para la citada mezcla. Atendiendo a las condiciones óptimas de determinación del Sn por GH-EAMFG en discontinuo (figura 1.11), ello debería ser posible ya que difieren poco de las que se han venido utilizando hasta este momento. Sin embargo, los resultados obtenidos no han sido satisfactorios y es necesario incrementar mucho la concentración de Sn para obtener una señal analítica fiable. A la vista de estos ensayos se ha decidido realizar un primer estudio de aproximación a las condiciones necesarias para conseguir un método más útil analíticamente. Los parámetros a estudiar en un principio, son:

A) Concentración de NaBH_4

Los resultados obtenidos con diferentes concentraciones de NaBH_4 (tabla 4.9) han revelado que no es un parámetro que influya esencialmente en los valores de absorbancia, y que con concentraciones del 4% (la utilizada en la determinación de arsénico, antimonio y selenio) se obtienen buenas señales. Cabe recalcar que con bajas concentraciones, se genera poca cantidad de hidrógeno, lo que conlleva a problemas de sobrepresión en la trampa de nitrógeno líquido (NL) por retención del nitrógeno de arrastre, como ha sido comentado.

Tabla 4.9. Variación de la absorbancia del H_4Sn con la concentración de $NaBH_4$.

$[NaBH_4]$ (M)	Abs
2	0.0071
4	0.0084
6	0.0087
8	0.0081

B) Concentración de HCl

En la bibliografía que se conoce sobre la generación de hidruros, se recalca por parte de un gran número de autores que la acidez es uno de los parámetros que más influye en la generación del hidruro de estaño, siendo ésta muy crítica y debiendo estar comprendida entre 0.4-0.8 M en ácido. Los resultados obtenidos por este grupo de investigación en discontinuo mediante GH-EAMFG para Sn se adecuaban perfectamente con estas hipótesis.

Sin embargo, al hacer la generación en forma continua se han obtenido resultados bastantes sorprendentes, tal y como queda reflejado en la figura 4.19, en la que se observa como varía la señal de absorbancia obtenida con disoluciones de estaño de 10 ppm, en distintos valores de acidez de HCl, utilizando el sistema de generación en continuo convencional (figura 4.7). La concentración de $NaBH_4$ es, en todos los casos, del 4%, y la medida se realiza a 194 nm, utilizando el programa 2 del Apéndice I).

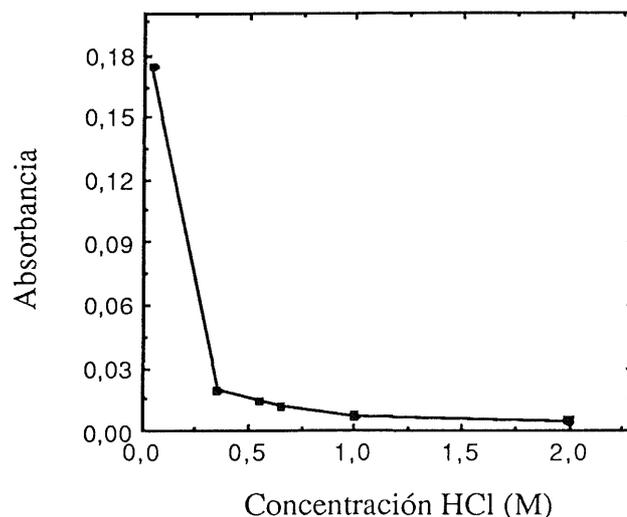


Figura 4.19. Variación de la absorbancia del H_4Sn con la concentración de HCl.

Los resultados parecen indicar que cuanto menor es la acidez, mejor se produce la generación, siendo necesario utilizar valores sumamente bajos para conseguir un rendimiento de generación realmente efectivo; es importante recalcar las diferencias de absorbancia obtenidas, ya que empleando concentraciones 10 veces más bajas de las recomendadas la señal analítica se incrementa prácticamente 10 veces.

De este ensayo se puede entrever también que, trabajando a valores de acidez menores, los resultados podrían mejorar todavía más. Por este motivo se ha realizado la generación utilizando el mismo sistema, pero modificando las disoluciones de tal forma que la generación se haga desde medio básico. Así, por uno de los canales circula la disolución de estaño en medio básico, a la cual se ha adicionado el agente reductor, y por otro la disolución ácida. Se han ensayado distintas disoluciones ácidas, HCl 0.5, 0.05 y 0.025 M, y en

ningún caso se han obtenido señales significativas. Debido a esto, parece aconsejable realizar la generación del hidruro de estaño desde medio ácido, pero en concentraciones muy bajas (HCl 0.05 M).

C) Configuración del sistema

El principal problema que surge ahora es que en HCl 0.05 M la generación de los hidruros de As, Sb y Se no se consigue realizar de forma efectiva, tal y como ha quedado de manifiesto en el apartado anterior, donde para concentraciones menores de HCl 0.5 M la señal analítica disminuye drásticamente.

Si se sigue manteniendo el objetivo de buscar un procedimiento de determinación simultánea de los cuatro elementos, es necesario modificar el sistema para que el proceso de generación se pueda realizar de forma continua cambiando la acidez del medio a lo largo del mismo. La generación de los cuatro elementos se realizará de forma secuencial, en dos bloques, por un lado As, Sb y Se, y por otro Sn. La manera más fácil de conseguir esa variación de acidez es modificar el sistema de flujo continuo convencional (utilizado hasta ahora) y diseñar uno nuevo. El nuevo sistema se muestra en la figura 4.20.

Con esta nueva configuración se han empezado a estudiar las condiciones más adecuadas para realizar una generación cuantitativa de los hidruros de los cuatro elementos. Como se puede ver en la figura, se propone un doble proceso de generación; primero en baja acidez (con lo que se conseguirá la generación, esencialmente, del hidruro de estaño) y segundo, en mayor acidez (para la generación cuantitativa de los otros tres). Es importante significar que se han realizado ensayos en sentido contrario, primera generación en acidez alta y posterior alcalinización, pero los resultados en este caso no han sido satisfactorios.

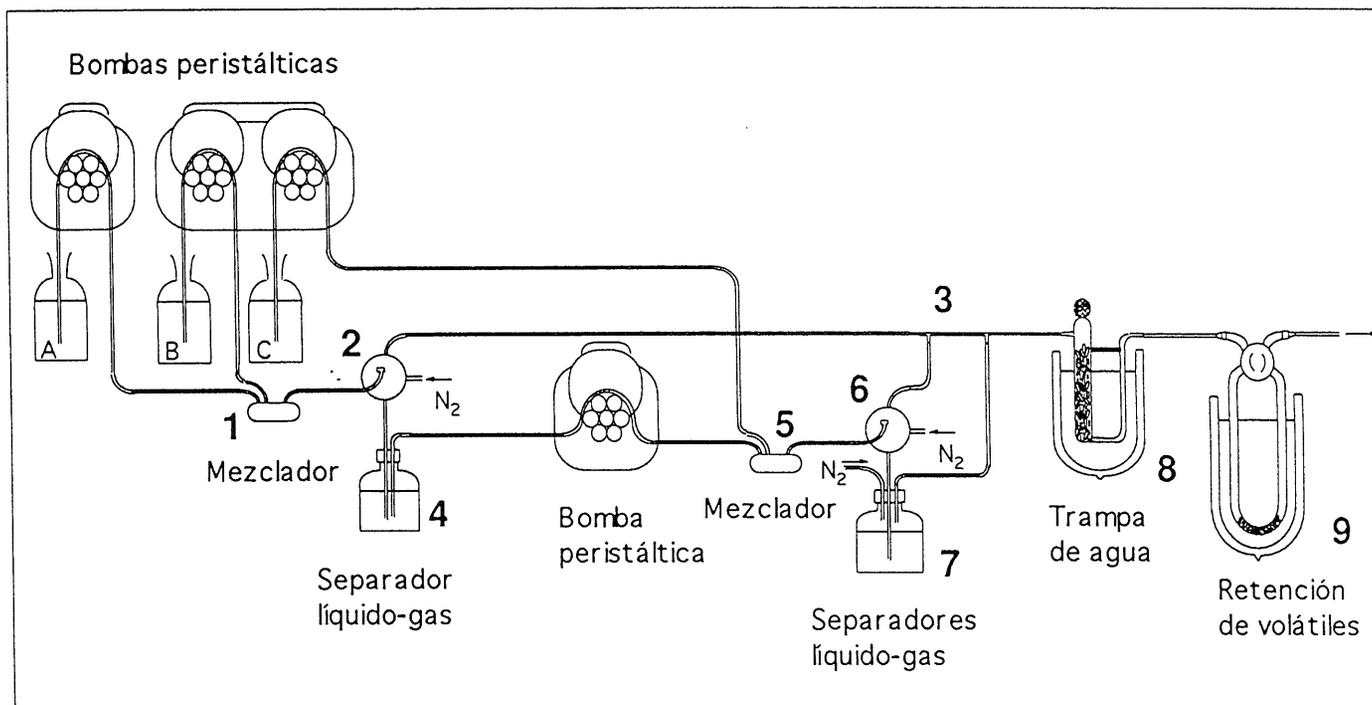


Figura 4.21. Sistema utilizado en la determinación simultánea de As, Sb, Se y Sn.

4.3.3. PROCEDIMIENTO. DESCRIPCION DEL SISTEMA

En el nuevo sistema, la disolución (A) conteniendo los compuestos a analizar (arsénico, antimonio, selenio y estaño) en acidez HCl 0.05 M se bombea continuamente hasta el primer mezclador (1) con un caudal de 35 mL/min, al que llega también la disolución (B) de NaBH₄ al 4% con un caudal de 4 mL/min. En estas condiciones se produce la generación del hidruro de estaño (acidez baja) y posiblemente parte de los hidruros restantes; los volátiles se separan del resto de la disolución en el primer separador L-G (2), y son arrastrados (con un caudal de N₂ como gas portador de 20 mL/min) hacia una unión tipo T (3), donde se juntan con otros gases generados posteriormente.

El líquido sobrante de esta primera generación pasa a un recipiente herméticamente cerrado (4) desde el cual es bombeado continuamente por una bomba peristáltica* con un caudal de 40 mL/min (de forma que al final de cada ensayo este recipiente quede vacío) hasta el segundo mezclador (5), al que además de esta disolución llega otra (C), de HCl 2 M con un caudal de 4 mL/min. Con esta acidez se generan los hidruros que no lo han hecho en el primer mezclador, pasando la mezcla a un segundo separador L-G (6), desde el que los volátiles son arrastrados, con un caudal de nitrógeno de 20 mL/min. El líquido resultante de este segundo proceso pasa al borboteador (7) para que los gases que hayan podido quedar disueltos en la fase líquida se separen. El caudal de nitrógeno en el borboteador es de 20 mL/min.

* La utilización de una bomba peristáltica para llevar el líquido sobrante del primer separador L-G hasta el segundo mezclador es necesaria, ya que si se deja caer simplemente por gravedad, el separador L-G se llena de líquido y el sistema no funciona.

Una vez que han tenido lugar los tres procesos de separación (primer y segundo separador L-G y borboteador) se unen los tres flujos de gas y se dirigen hacia la trampa de agua (8) primero, y la trampa criogénica de NL (9) posteriormente, donde los hidruros son almacenados. A partir de aquí, el procedimiento de revolatilización y medida es igual al empleado en el caso de la determinación de mezclas de As, Sb y Se.

4.3.4. OPTIMIZACION DE PARAMETROS

El único parámetro que se ha considerado para la reoptimización, es la concentración de la disolución de HCl que se utiliza en el segundo mezclador y que es la responsable de la generación eficaz de los hidruros de As, Sb y Se. Los estudios se han realizado esencialmente utilizando Se de 0.5 µg/mL y realizando la medida a 220 nm, aunque posteriormente se han comprobado para As y Sb. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 4.10.

Tabla 4.10. Variación de la absorbancia con la acidez del 2º mezclador.

[HCl] (M)	Abs
3	0.0088
2.5	0.0094
2	0.0105
1.5	0.0068
1	0.0043

Como se observa de los resultados anteriores, la acidez óptima en el segundo mezclador para la determinación de As, Sb y Se es HCl 2 M.

Se han realizado pruebas para comprobar que la acidez del segundo mezclador no influye en la generación del hidruro de estaño. Con este fin, partiendo de una disolución de estaño en HCl 0.05 M, se ha ido modificando la acidez en el segundo mezclador colocando agua bidestilada, HCl 0.05 M, HCl 0.5 M y HCl 2 M. Los resultados demuestran que la señal correspondiente al hidruro de estaño es independiente de la acidez en el segundo mezclador, por lo que la generación del hidruro de este elemento es completa en el primer mezclador.

Una vez optimizado este parámetro, quedan fijadas todas las condiciones del sistema, cuyos valores se reflejan en la tabla 4.11.

Tabla 4.11. Condiciones óptimas para la determinación de As, Sb, Se y Sn.

Disolución de analitos en HCl 0.05 M.....	35 mL/min
HCl 2 M.....	4 mL/min
NaBH ₄ al 4%.....	4 mL/min
Líquido sobrante separador 1.....	40 mL/min
Caudal de N ₂ separador L-G (2).....	20 mL/min
Caudal de N ₂ separador L-G (6).....	20 mL/min
Caudal de N ₂ borboteador (7).....	20 mL/min
Tiempo de generación.....	5 min
Tiempo de espera.....	5 min
Tiempo de calentamiento.....	1 min

Con estas condiciones se ha procedido a la realización de un nuevo estudio de las características analíticas del método, para la determinación de los cuatro volátiles, y se ha llevado a cabo la determinación simultánea de los cuatro elementos en mezclas sintéticas.

4.3.5. CARACTERISTICAS ANALITICAS

En estas nuevas condiciones de determinación de As, Sb, Se y Sn tras generación de sus hidruros correspondientes, retención en NL y medida por EAMFG, se ha llevado a cabo un estudio de calibración individual para cada elemento empleando sus longitudes de onda de máxima absorbancia, 190, 198, 220 y 194 respectivamente. En la figura 4.21 se representan los espectros de absorción molecular de los cuatro hidruros.

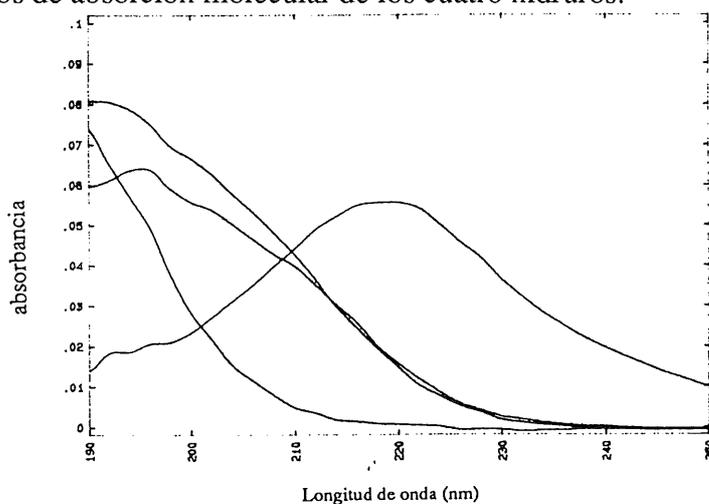


Figura 4.22. Espectros de AM de los hidruros de As, Sb, Se y Sn.

En la tabla 4.12 se muestran los valores de sensibilidad (pendientes de las rectas de calibrado), los límites de detección calculados como en el apartado anterior, los valores de reproducibilidad (expresados como DER) y los límites inferiores de respuesta lineal.

Tabla 4.12. Características analíticas.

Elemento	Sensibilidad ($\mu\text{g/mL}$)	Límite Inferior ($\mu\text{g/mL}$)	LD ($\mu\text{g/mL}$)	DER* (%)
As	0.0950	0.050	0.05	3.7
Sb	0.1510	0.050	0.02	3.1
Se	0.0195	0.200	0.12	3.5
Sn	0.0030	1.5	1.1	3.0

* Obtenida con $n=8$

4.3.6. DETERMINACIONES SIMULTANEAS

Se han discutido anteriormente los resultados obtenidos con el Método Directo (MD) y el Método Multilongitud de onda (MML) para la resolución de las mezclas ternarias de hidruros. Los resultados que ofrece el primero sugieren que para el caso de las mezclas de As, Sb, Se y Sn, se pruebe directamente por el MML. La filosofía de aplicación del método para esta situación es la misma que la ya comentada (resolución de un sistema de n ecuaciones con cuatro incógnitas donde el número de ecuaciones es mayor que el de incógnitas); para este caso conviene remarcar que en las ecuaciones que se formulan a cada una de las longitudes de onda, debe restarse tres veces la absorbancia del blanco, por motivos idénticos a los ya apuntados.

El rango de longitudes de onda utilizado en este caso ha sido el mismo que en las mezclas ternarias de hidruros (que es además el rango que genera mejores resultados), es decir, de 190 a 220 nm y los valores obtenidos para diferentes mezclas sintéticas cuaternarias de As, Sb, Se y Sn se indican en la tabla 4.13. Como se puede ver los valores obtenidos son esencialmente similares a los reales lo que permite comprobar la validez del método y la posibilidad de ser aplicado a muestras reales. En la figura 4.22 se representan los espectros de AM de las mezclas cuaternarias.

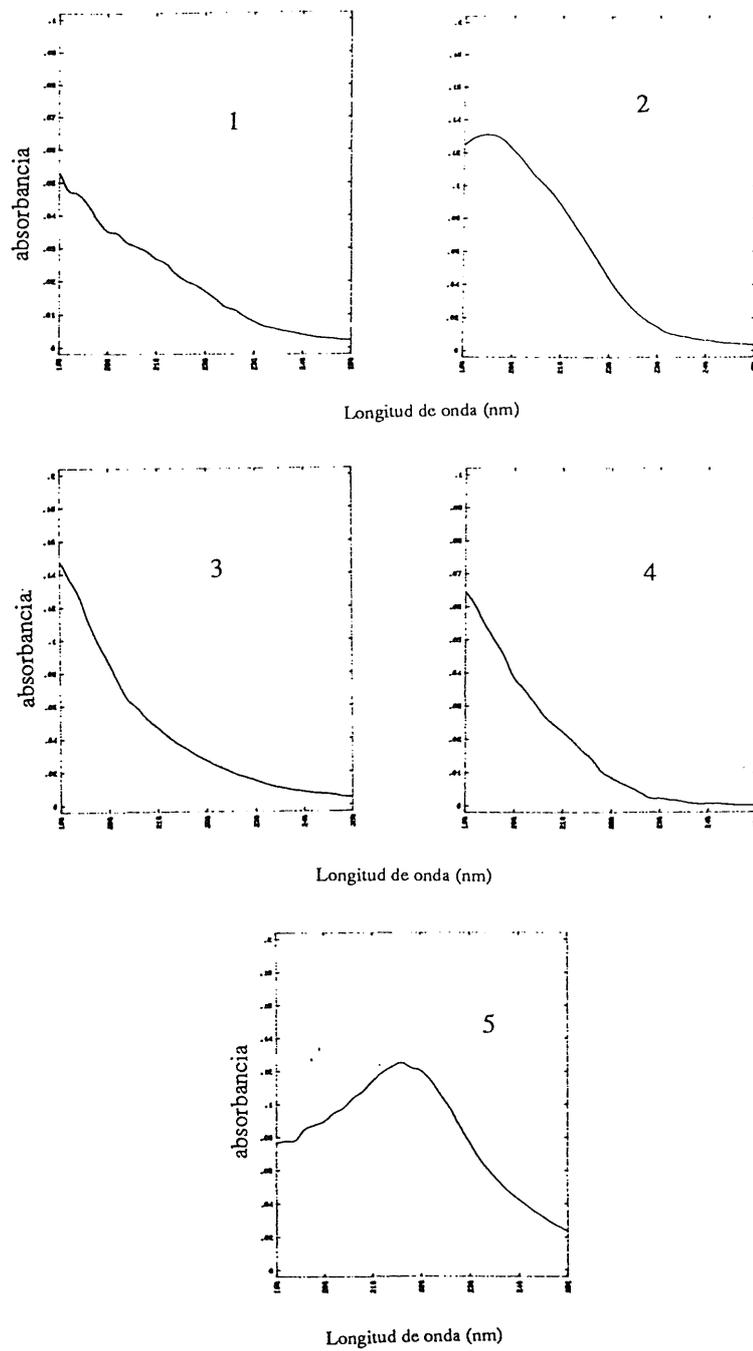


Figura 4.22. Espectros de AM de las mezclas cuaternarias.

Tabla 4.13. Resultados mezclas cuaternarias.

Mezclas	Concentración real	Concentración encontrada
Mezcla 1	[As] _{real} = 0.10	0.08
	[Sb] _{real} = 0.10	0.08
	[Se] _{real} = 1.00	1.12
	[Sn] _{real} = 10.0	11.2
Mezcla 2	[As] _{real} = 0.10	0.08
	[Sb] _{real} = 1.00	0.82
	[Se] _{real} = 1.00	0.89
	[Sn] _{real} = 10.0	12.1
Mezcla 3	[As] _{real} = 1.00	1.16
	[Sb] _{real} = 0.10	0.12
	[Se] _{real} = 1.00	1.04
	[Sn] _{real} = 10.0	8.9
Mezcla 4	[As] _{real} = 0.10	0.12
	[Sb] _{real} = 0.10	0.10
	[Se] _{real} = 1.00	0.90
	[Sn] _{real} = 40.0	42.3
Mezcla 5	[As] _{real} = 0.10	0.11
	[Sb] _{real} = 0.10	0.12
	[Se] _{real} = 5.0	4.8
	[Sn] _{real} = 10.0	8.6

4.3.7 INCORPORACION DE OTROS ELEMENTOS

Una vez preparado el sistema para la determinación simultánea de arsénico, antimonio, selenio y estaño, se ha intentado incorporar a éstos,

otros elementos formadores de hidruros, para llevar a cabo una determinación múltiple. Como se ha comentado en un principio, se han estudiado bismuto, cadmio, plomo, germanio y telurio.

A) Bi, Cd y Pb

* Bismuto, según sus características físicas (punto de fusión y ebullición) y según aparece en la bibliografía⁷⁴, es un hidruro sumamente inestable que descompone en cualquier sistema de preconcentración, incluidas las trampas criogénicas de NL. No obstante se han realizado algunas pruebas confirmatorias, utilizando el sistema de generación y preconcentración en continuo mostrado en la figura 4.7 (el empleado para As, Sb y Se), en las condiciones óptimas de generación de BiH₃ en discontinuo (figura 1.12), no observándose ningún resultado positivo. La comprobación se ha realizado tanto por EAM como por EAA (midiendo antes y después de la trampa de NL), obteniéndose una señal positiva antes de la retención en NL y la desaparición de dicha señal después de la trampa.

* Cadmio y Plomo se han ensayado en alta concentración en las condiciones óptimas utilizadas para As, Sb y Se, ya que en presencia de éstos, producen interferencia positiva. Las señales obtenidas han sido similares a las de blanco, lo que hace suponer que dichos hidruros no se forman en estas condiciones y que el efecto de interferencia positivo al que se alude (apartado 4.2.7) puede atribuirse a un débil efecto catalítico sobre la generación de los otros hidruros.

Se ha utilizado de nuevo la EAA para comprobar la generación de estos hidruros, obteniéndose en todos los casos, resultados negativos.

B) Ge y Te

* Los hidruros de Germanio y Teluro, según estudios previos realizados en discontinuo (figuras 1.13 y 1.14), se deben generar desde medio básico, o sea, añadiendo el NaBH_4 sobre la disolución de analito e incorporando después el medio ácido necesario para la generación del hidruro.

No obstante, teniendo en cuenta el caso del estaño (en discontinuo la acidez óptima es diez veces superior que en continuo), se han realizado pruebas encaminadas a la generación de los hidruros de Ge y Te desde medio ácido, empleando el sistema mostrado en la figura 4.7; **a)** respecto al Ge se han ensayos modificando la concentración de HCl y de NaBH_4 (entre 0.5 y 6 M, y entre 2 y 6%, respectivamente) no encontrándose señal alguna en ningún caso, incluso a altas concentraciones. **b)** Con el teluro, existe un problema adicional, ya que durante el proceso se forma teluro elemental que provoca el ensuciamiento de todo el sistema. Pese a todo se han realizado distintos ensayos variando acidez y concentración de NaBH_4 , no obteniéndose resultados positivos en ningún caso.

Estos resultados no impiden seguir estudiando la posibilidad de determinar Ge y Te conjuntamente con otros hidruros, puesto que se puede acudir a la generación desde medio básico, excepto el Sn elemento cuyo hidruro, como ya ha quedado demostrado anteriormente, no se genera desde ese medio.

Queda, por tanto, la posibilidad de realizar la generación de As, Sb y Se desde medio básico, y así determinar simultáneamente los cinco elementos. Para ello, en el sistema de generación de de la figura 4.7, la disolución que contiene los tres elementos en NaOH 0.1M con el NaBH_4 , se hace circular por uno de los canales y se mezcla con una disolución de ácido de

concentración adecuada, que circula por el otro. Los hidruros generados son sometidos al procedimiento de preconcentración en NL, revolatilización y medida ya establecidos. Una vez realizados los ensayos, variando la concentración de HCl desde 0.5 hasta 6M, en todos los casos se obtuvieron señales de los tres hidruros que prácticamente eran independientes de la acidez. Sin embargo, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que todos los elementos objeto de estudio disminuyen su sensibilidad en mayor o menor grado; así, As en un 15%, Sb en un 50% y Se en un 25%.

Al aplicar este método de generación, y contrariamente a lo que cabría esperar, no se obtuvieron buenos resultados para Ge y Te:

* con telurio, ensayando diferentes concentraciones de ácido (entre 1 y 5 M), se obtuvieron resultados muy irreproducibles junto con la aparición, de nuevo, de telurio elemental, que invalida las medidas.

* con germanio, los resultados parecen indicar que el rendimiento de generación se ve bastante influenciado por la acidez del medio, pero no se ha podido llegar a una conclusión clara debido, de nuevo, a la gran irreproducibilidad en los mismos.

Como conclusión a esta serie de ensayos se puede decir que la determinación de varios elementos formadores de hidruros, simultáneamente, no es fácil. Aunque se ha conseguido con éxito la determinación de As, Sb, Se y Sn en mezclas sintéticas, todos los intentos de incorporar Te y Ge realizados hasta ahora no han sido fructíferos. Sin embargo, llevando a cabo un estudio más en profundidad es muy posible que se consigan buenos resultados en un futuro.

4.4 DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE SULFURO Y SULFITO

En este trabajo se propone un procedimiento para la determinación simultánea de sulfuro y sulfito, por la técnica combinada generación de fases volátiles-espectrometría de absorción molecular en fase gas. El método está basado en realizar una generación de los volátiles H_2S y SO_2 por simple acidificación de disoluciones de sulfuro y sulfito respectivamente, preconcentrarlos por retención en una trampa de NL y finalmente, determinarlos por EAM en fase gas, previa revolatilización.

Se han establecido las condiciones óptimas de generación, retención y detección y en ellas se obtienen rangos de respuesta lineal desde 0.05 $\mu\text{g/mL}$ para sulfuro y 0.2 $\mu\text{g/mL}$ para sulfito. Los LD son 0.05 y 0.21 $\mu\text{g/mL}$ para sulfuro y sulfito respectivamente.

Se ha realizado la determinación simultánea de ambos aniones en muestras sintéticas, resolviéndose de forma comparativa por diferentes métodos de tratamiento de datos.

4.4.1. INTRODUCCIÓN

Los métodos para determinar simultáneamente especies de azufre no son en sí simultáneos, sino más bien secuenciales, pues están basados en la separación de las distintas especies y su posterior determinación. Estos métodos secuenciales se basan, en muchos casos, en determinaciones espectrofotométricas, siguiendo esquemas más o menos complejos; procedimientos secuenciales diseñados por Sonne y col.⁷⁵ y Koh y col.⁷⁶, se muestran en la figura 4.23.

El mayor número de citas sobre determinación de varias especies de azufre hace referencia a la separación cromatográfica de ellas y su posterior detección. Ejemplos de esto son las determinaciones llevadas a cabo por Shpigun y col.⁷⁷, que separan sulfuros, sulfitos, sulfatos y tiosulfatos con una columna de intercambio aniónico, usando como eluyente distintas concentraciones de carbonato sódico (0.5 mM para sulfuros y 5.6 mM Na_2CO_3 - 4mM NaOH para los demás); o Steudel y col.⁷⁸ que separan sulfuros, sulfitos, tiosulfatos y polisulfuros en una columna PRP-1 ó PLRP-S con acetonitrilo que contiene Na_2CO_3 e hidróxido de tetrabutilamonio como fase móvil y detección a 215 nm (los sulfatos no absorben a 215 nm por lo que no se detectan y los distintos polisulfuros se eluyen como un solo pico).

Siguiendo con la línea anteriormente marcada, se propone ahora un procedimiento para la determinación simultánea de sulfuro y sulfito, por EAMFG previa generación de H_2S y SO_2 en continuo, y retención de los volátiles en NL, adecuado teniendo en cuenta los puntos de ebullición de ambas especies (-12° para SO_2 y -61° para H_2S). El sistema utilizado para ello será esencialmente el descrito en el apartado anterior.

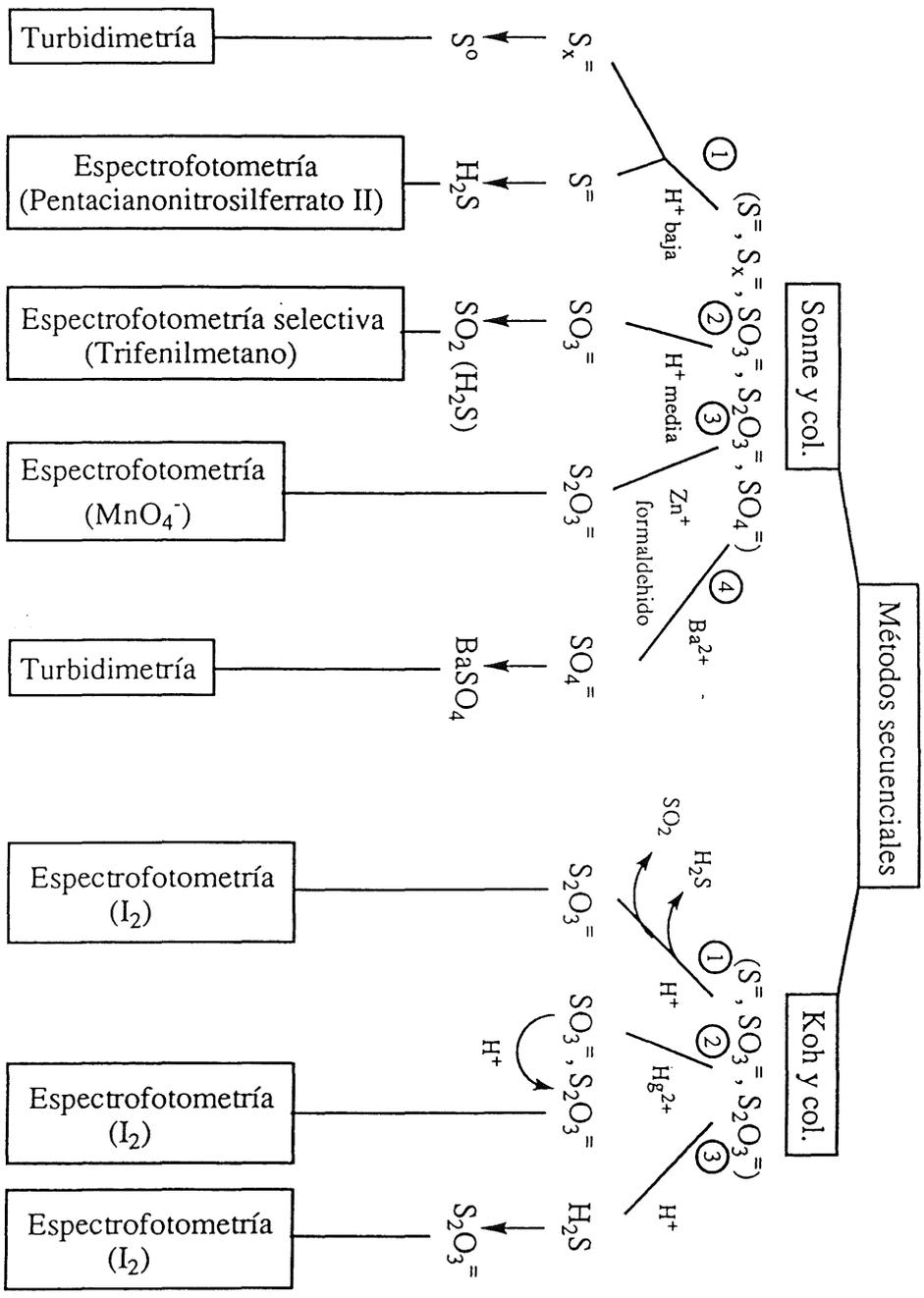


Figura 4.23. Métodos secuenciales para la determinación de especies de azufre.

4.4.2. APARATOS Y REACTIVOS. PROCEDIMIENTO

A) Aparatos

Se ha utilizado el Equipamiento Básico descrito en el apartado 1.4.2.

El sistema de generación en continuo es similar al mostrado en el apartado 4.2.2, con las siguientes modificaciones:

* Se ha incorporado un caudal de nitrógeno suplementario entre el mezclador y el separador L-G.

* Se ha suprimido la corriente de nitrógeno en el segundo separador L-G (borboteador).

* Las conducciones por las que circula ácido sulfúrico son de material resistente a ácidos concentrados (Viton).

B) Reactivos

Los reactivos y disoluciones empleados han sido los ya descritas en los apartados 1.4.2 y 1.5.2. Se recuerdan las especiales precauciones que se deben tener al trabajar con las disoluciones patrón de ambos analitos.

C) Procedimiento

El sistema utilizado se muestra en la figura 4.24. Consiste básicamente en un mezclador (A) al que llegan las disoluciones de analito (50 mL/min) (B) y H₂SO₄ cc (12 mL/min) (C), impulsadas por dos bombas peristálticas. En el mezclador tiene lugar la reacción química entre ellos y como consecuencia se producen los volátiles.

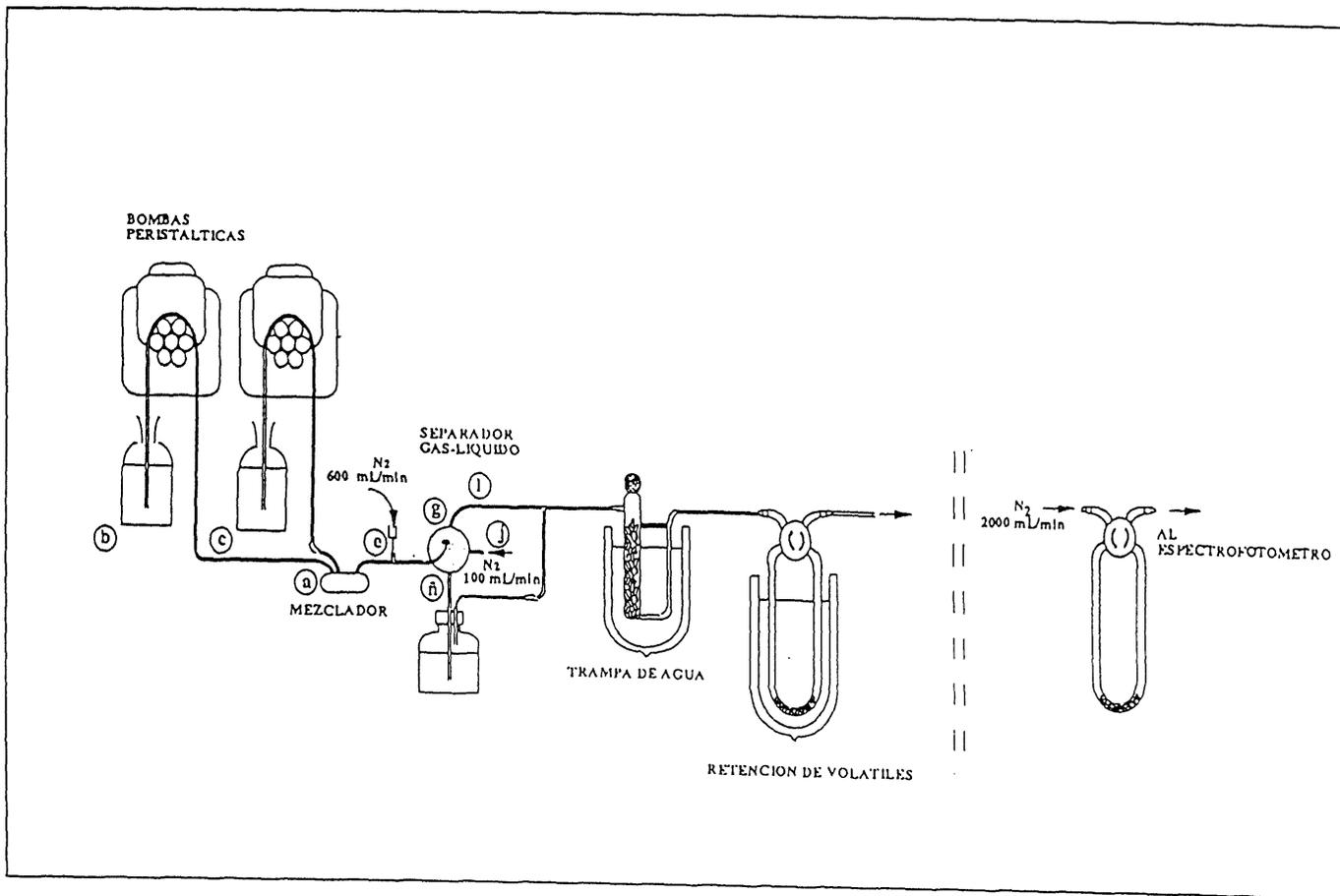


Figura 4. 24. Sistema de generación en continuo de especies de azufre.

La mezcla del líquido sobrante y de los gases, se hace circular a través de una conducción, sobre la que se hace incidir un caudal de nitrógeno (gas auxiliar) (E) de 600 mL/min, que ayuda a la separación de ambas fases (líquido y gas) y al transporte posterior del gas; la conducción desemboca en un separador líquido-gas esférico (G). Sobre este separador, además de la conducción por la que llega la mezcla, y que termina en una placa porosa para favorecer la separación del líquido y el gas, confluyen otras tres conducciones: 1) por la que entra el nitrógeno gas, que se usa como arrastre de los volátiles (J) con un caudal de 100 mL/min, 2) por la que sale la mezcla de gases (L) (volátiles de los analitos y nitrógeno), que pasa a través de la trampa de agua (similar a la ya descrita anteriormente), y 3) por la que cae el líquido sobrante (Ñ) hacia un recipiente donde se va almacenando hasta el final de cada determinación.

El sistema de retención es igualmente un tubo en U, relleno con una pequeña cantidad de esferas de vidrio de 2 mm de diámetro (para facilitar la retención de los volátiles), inmerso en un baño de nitrógeno líquido (NL). El mecanismo de retención es el mismo que en el caso de los hidruros. Los anillos Raschig y las esferas están también silanizadas.

Una vez que los volátiles han sido preconcentrados durante 4 minutos, se procede a su revolatilización, sacando el tubo en U de la trampa de NL y manteniéndola a temperatura ambiente durante 10 minutos.

Los gases, una vez liberados, son arrastrados hacia la cubeta de flujo del espectrofotómetro (con ayuda de un caudal de N₂ de 2000 mL/min), donde se realiza la medida durante el tiempo que el gas está atravesando la cubeta.

Para la determinación simultánea de sulfuro y sulfito se programa el espectrofotómetro con la secuencia BASIC ya comentada anteriormente

(programa 3, Apéndice I), obteniéndose los espectros de AM del H₂S y del SO₂ (figura 4.25). Cada determinación de las mezclas o de los patrones se realiza como mínimo tres veces. Para la resolución de las mezclas binarias se han empleado distintos métodos, utilizando el rango de longitudes de onda de 190 a 220 nm. En apartados posteriores se da una amplia exposición de dichos métodos.

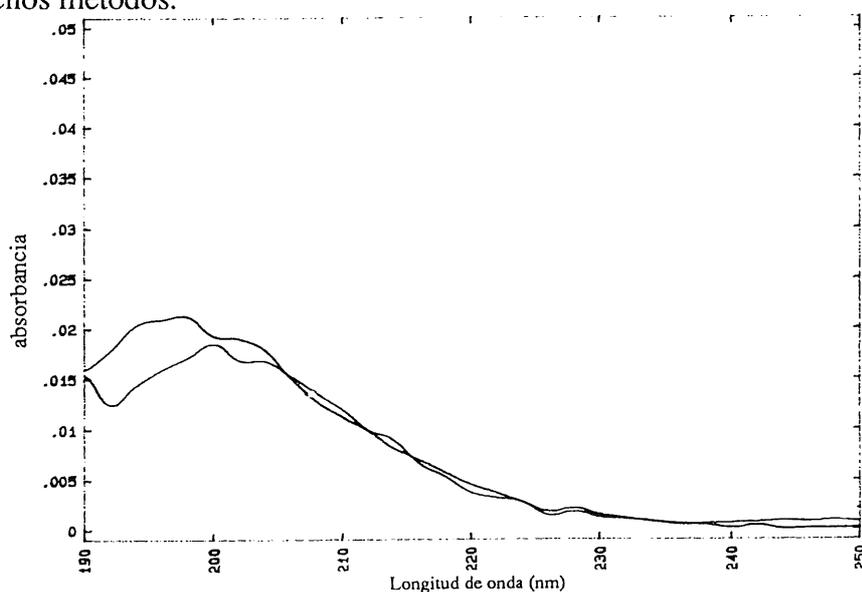


Figura 4.25. Espectros de AM de H₂S y SO₂

4.4.3. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS INSTRUMENTALES

Aunque el tipo de reacción que ahora se utiliza para la generación de los volátiles es distinta (en este caso se trata simplemente de un proceso ácido-base y no de un proceso redox), la mayoría de las partes del sistema de generación en continuo no es necesario modificarlas, por lo que sólo se comentarán las variaciones más significativas y los criterios y resultados experimentales que las han aconsejado.

A) Mezclador

Debido a la densidad del H_2SO_4 cc, la mezcla entre dicho ácido y la disolución de analito no es, en principio, tan sencilla como en el caso de los hidruros, por lo que se estudió la necesidad de reoptimizar el diseño utilizado. Se realizaron pruebas con dos mezcladores, uno que se puede denominar de flujo paralelo (el mismo utilizado en el caso de los hidruros), y en el que los caudales de ácido y de analito entran paralelamente, y otro en contracorriente. El diseño de ambos aparece en la figura 4.26.

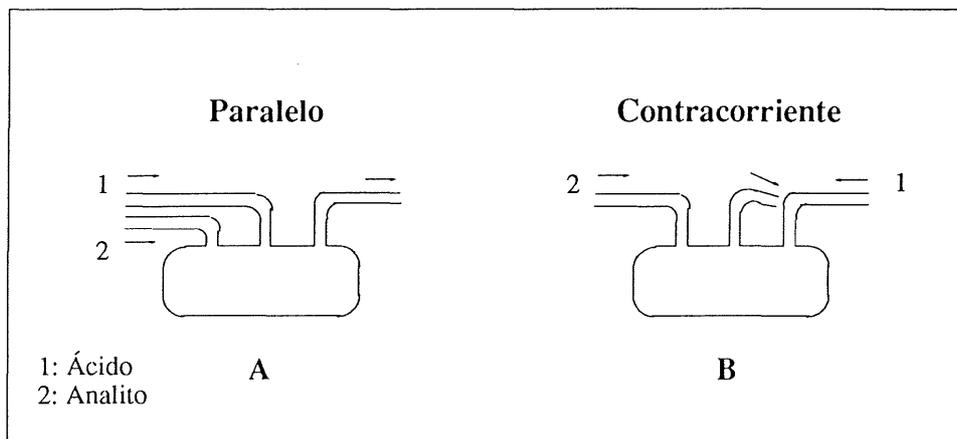


Figura 4.26. Tipos de mezcladores

A pesar de las diferencias comentadas anteriormente, los resultados obtenidos con ambos tipos de mezcladores fueron similares, tanto en el valor de señal como en precisión, por lo que es indistinto utilizar cualquiera de ellos. Se siguió utilizando el mezclador en paralelo.

B) Longitud del reactor

Como ya se ha venido indicando, la generación de un volátil desde un analito en disolución se produce a través de dos etapas; una primera, que

corresponde a la reacción química responsable de la formación del volátil y una segunda en la que el volátil pasa de la fase líquida en la que se forma a la fase gaseosa. La cinética del proceso vendrá controlada por la etapa más lenta; si se tiene en cuenta que, en este caso, la reacción química de formación del volátil es de tipo ácido-base (y por tanto, rápida) y que se está trabajando en exceso de reactivo, los problemas de cinética se producirán, en todo caso, en la segunda etapa. Con estas consideraciones, una forma de favorecer la cinética es dando un mayor tiempo para que el gas se separe del líquido, o lo que es lo mismo, alargando la conducción que une el mezclador con el separador. En este caso, el reactor haría también de sistema de separación L-G previo.

Los resultados obtenidos utilizando diferentes longitudes de conducción (0, 10 y 20 cm), para el caso del H₂S indican que al aumentar la distancia no sólo no aumenta la señal sino que tiene una ligera tendencia a descender, aunque la forma del registro no cambia sustancialmente. La explicación a esto puede plantearse en base a que al haber más distancia entre el mezclador y el separador, el gas que se genera puede sufrir un débil proceso de difusión a través de la conducción, perdiéndose parcialmente. Para el caso del SO₃⁼, los resultados siguen la misma tendencia que para S⁼, por lo que se recomienda utilizar conducciones lo más cortas posibles. Los resultados obtenidos en ambos caso se muestran en la tabla 4.14.

Tabla 4.14. Variación de absorbancia con la longitud del reactor

Long. reactor (cm)	Abs (SO ₃ ⁼)	Abs (S ⁼)
0	0.0473	0.0275
10	0.0440	0.0263
40	0.0382	0.0262

C) Caudal de nitrógeno

Se ha indicado anteriormente, para el caso de los hidruros, que utilizar caudales de nitrógeno muy bajos provoca la retención del propio gas portador, lo que produce graves problemas de retención estable de los volátiles. En el caso de los compuestos de azufre, este problema se ha detectado incluso con caudales altos de nitrógeno, y por tanto no parece atribuible al mismo fenómeno que en el caso de los hidruros. Se han dado tres posibles hipótesis para explicarlo:

1) Excesiva cantidad de gas generado, pues se parte de una concentración alta de sulfuro; sin embargo al repetir la experiencia con una concentración mucho más pequeña, el resultado fue el mismo.

2) Formación de algún subproducto, que al revolatilizar produzca una elevada cantidad de gases. Para comprobar esto se realizó un espectro del gas retenido en la trampa, no obteniéndose ninguna señal. Se pensó también que esos subproductos podían deberse a la reacción entre el ácido y el analito; para comprobarlo se repitió la experiencia con ácido y agua (es decir, en ausencia de analitos), pero el resultado siguió siendo el mismo, incluso aunque el proceso se llevara a cabo sólo con agua.

c) Gas de arrastre. En vista de lo anterior, el único gas que queda como posible responsable es el gas de arrastre, el nitrógeno. La explicación de por qué queda retenido el N_2 cuando se genera el H_2S o el SO_2 , y no cuando se generan los hidruros, puede ser la siguiente: cuando se están generando hidruros, además de ácido es necesario adicionar $NaBH_4$; este compuesto desprende una gran cantidad de H_2 , que produce un incremento en la velocidad de paso de los gases a través de la trampa. Como en la generación de H_2S y SO_2 no hay un aporte suplementario de gas, la velocidad total es pequeña y esto puede hacer que el propio N_2 quede parcialmente licuado en la

trampa; al sacar el tubo en U de la trampa, el N_2 vuelve a volatilizar provocando una enorme presión en el tubo, responsable del efecto de pseudo-explosión que se observa.

Para solucionar esto se ensayaron varias alternativas:

1.- Cambiar el baño de la trampa, es decir, buscar otro cuya temperatura fuera adecuada para retener a los analitos, pero suficientemente baja para evitar la licuación del N_2 . Se consideró un baño de etanol/NL cuya temperatura teórica es de -117°C , que parece adecuada; pruebas realizadas en estas condiciones permiten observar que el problema de la pseudo-explosión desaparecía, pero no había ninguna señal del volátil.

2.- Otra forma de aumentar la velocidad de los gases en el sistema sería añadir a la disolución de analito, otro compuesto que fuera capaz también de generar un volátil inerte en medio ácido; la única alternativa válida fue el carbonato, que en medio ácido genera CO_2 , cuyo efecto es similar al del H_2 , sin el problema de la posible reducción de los SO_3^- . La concentración de carbonato empleada fue de 0.0125 M, pero hecha la generación en estas condiciones, se observó la retención de CO_2 en la trampa, dando lugar al mismo problema que el N_2 .

3.- Aumentar el caudal de N_2 gas. Hasta ahora se había mantenido un caudal de N_2 de 20 mL/min en el separador. Se pensó en aumentarlo, haciendo una incorporación extra de gas entre el mezclador y el separador (600 mL/min), aumentando el caudal de N_2 a 600 mL/min para igualar las presiones en el separador y evitar que el gas no se dirigiera hacia la trampa. Este aporte de N_2 extra mejoró el proceso, hasta tal punto que incluso hizo innecesaria la utilización de N_2 en el segundo separador L-G (borboteador).

Con estas consideraciones en el sistema de generación y almacenamiento existirán dos caudales de nitrógeno diferenciados:

* Caudal de arrastre, que se refiere al que transporta los volátiles una vez separados del líquido hasta la trampa criogénica (el que actúa en el separador L-G).

* Caudal auxiliar, denominado así al que se inyecta en la conducción entre mezclador y separador; éste, además de favorecer la separación de la fase gaseosa del líquido, forma parte también del caudal total que finalmente transporta a los volátiles hacia la trampa criogénica.

Durante la optimización debe considerarse, por tanto, el efecto por separado y conjunto de ambos caudales, y buscar unas condiciones en las que:

1.- La mezcla de gases circule por la trampa de NL a una velocidad lo suficientemente baja como para que los volátiles queden retenidos cuantitativamente (y por tanto la señal analítica sea máxima) y lo suficientemente alta como para que el nitrógeno no lo haga (evitando los problemas que ello conlleva). Ello dependerá del caudal total, es decir, de la suma del caudal de arrastre y el caudal auxiliar.

2.- La separación se produzca de forma correcta, de manera que el volátil se separe bien del líquido y lleve una dirección adecuada. Ello vendrá influenciado por el diseño del separador y por el caudal de gas auxiliar. Sin embargo al no poder separar el efecto de este caudal del de arrastre, un parámetro que de alguna manera definirá la influencia diferenciada del caudal auxiliar será la relación Caudal Auxiliar/Caudal de Arrastre

El estudio se ha realizado en primer lugar para el sulfito. En la tabla 4.15 se muestran los valores de altura de pico obtenidos para diferentes relaciones Caudal Auxiliar/Caudal de Arrastre (manteniendo un caudal total de 1200 mL/min), de la que se desprende un valor óptimo para una relación de 6. En estas condiciones, se ha realizado un estudio del efecto del caudal total, observándose los resultados que se indican en la tabla 4.16; como se puede apreciar los mejores resultados se obtienen para un caudal total bajo, 700 mL/min. Es importante indicar que con caudales inferiores a 400 mL/min se observa la retención de N₂ en la trampa.

Tabla 4.15. Variación de señal del SO₂ con la relación caudal auxiliar/caudal arrastre (caudal total=1200 mL/min).

Caudal aux.	Arrastre	Caudal aux./arrastre	Señal
1100	100	11	0.036
1030	170	6	0.039
600	600	1	0.0030
100	1100	0.1	0.025

Tabla 4.16. Variación de la señal del SO₂ con el caudal total (relación caudal auxiliar/caudal arrastre = 6).

Caudal aux.	Arrastre	Total	Señal
1800	300	2100	0.027
1030	170	1200	0.039
600	100	700	0.0063
430	70	500	0.044

Para el caso del H₂S los resultados obtenidos indican sorprendentemente (puesto que su temperatura de ebullición es mas baja), que la mejor señal se obtiene utilizando caudales totales de 2000 mL/min, muy superior al valor de 700 mL/min correspondiente al SO₂, caudal para el cual la señal es aproximadamente la mitad.

Como lo que se pretende es hacer una determinación conjunta de ambos volátiles, es necesario llegar a unas condiciones de compromiso. El parámetro que se eligió para referenciar este compromiso fue el de sensibilidad del método; dado que la determinación de SO₂ es menos sensible que la de H₂S, se decidió escoger unas condiciones más favorables para el primero. De tal forma que las finalmente propuestas han sido 600 mL/min de auxiliar y 100 mL/min de arrastre. Es importante indicar que si el objetivo de la determinación fuera solo la determinación del S⁼, sería conveniente utilizar un caudal más adecuado para el H₂S.

Cabe recalcar la gran diferencia que existe en este parámetro en la determinación de hidruros y de especies de azufre.

Caudal total de N₂ (hidruros).....40 mL/min

Caudal total de N₂ (especies de azufre).....700 mL/min

La explicación radica en que, en el primer caso se genera gran cantidad de H₂, que hace de portador interno y por tanto contribuye notablemente al caudal total de arrastre, es decir, esa corriente de hidrógeno actuaría de gas auxiliar lo que evita la necesidad de tener que realizar un aporte extra de gas.

D) Programa de revolatilización

Ya se ha indicado en el caso de los hidruros la necesidad de estudiar un programa de revolatilización desde la trampa criogénica, adecuado a los

compuestos que se quieran analizar. En ese programa se combina un determinado tiempo de estabilización a temperatura ambiente con un determinado tiempo de calentamiento (y temperatura del mismo), si procede.

Estabilización a T ambiente. Para el caso de los volátiles de azufre se realizó el estudio para tiempos de 5, 10 y 15 minutos, observándose claramente que las mejores señales se obtienen para 10 min. Se realizó el estudio con $S = 0.5 \mu\text{g/mL}$ y H_2SO_4 cc. En la tabla 4.17 se pueden observar los valores de absorbancia obtenidos.

Tabla 4.17. Variación de señal con el tiempo de estabilización

Tiempo	Absorbancia
0	0.020
2	0.029
5	0.031
10	0.046
15	0.039

Calentamiento. Se hizo también un estudio de la conveniencia de mejorar más la cinética del proceso, por calentamiento del tubo en U en un baño a unos 80°C . Se hizo este estudio para SO_3^- porque el volátil que se genera (SO_2) tiene una T^a de volatilización más alta que el H_2S y, en principio, sería el que más problemas podría dar. Los tiempos de calentamiento considerados fueron 0, 1, 2 y 5 minutos y los resultados se muestran en la tabla 4.18. Estos resultados indican que no hay variación

significativa en la señal como consecuencia del tiempo de calentamiento, por lo que este proceso no es necesario.

Tabla 4.18. Variación de señal con el tiempo de calentamiento

Tiempo	Absorbancia
0	0.025
1	0.024
2	0.025
5	0.023

E) Número de separaciones L-G

En el sistema de generación en flujo continuo utilizado para el caso de los hidruros (esquema del que parte este trabajo), se puede observar que una vez que el líquido se ha separado del gas, va a un recipiente. Sobre este recipiente se borbotea nitrógeno, con el objeto de que el posible gas que todavía quedara retenido en la fase líquida pudiera ser liberado y conducido a la trampa de nitrógeno líquido. Es decir, lo que se busca es realizar dos veces el proceso de separación entre el líquido y el gas, para mejorar el rendimiento de volatilización.

Dado que en este caso se utiliza una corriente de nitrógeno auxiliar surge la cuestión de si la presencia de esa segunda separación sigue mejorando o no el proceso. Para ello se realizaron pruebas con y sin este separador, obteniéndose los valores que se indican en la figura 4.27, en la que se muestran los registros absorbancia vs tiempo obtenidos en cada caso. Estos resultados indican que la incorporación del 2º separador produce una mejora

de la señal analítica que se puede cifrar en un 35% respecto de la obtenida al emplear un solo separador, siendo recomendable su utilización..

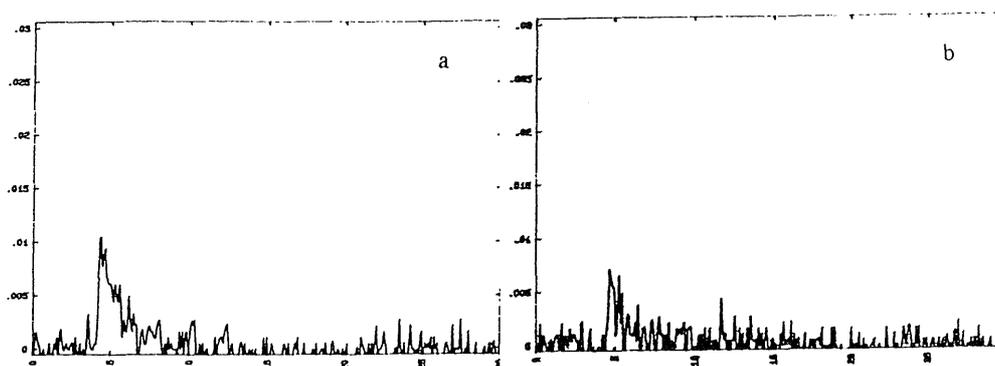


Figura 4.27. Espectros obtenidos, a) con el segundo separador, y b) sin el segundo separador.

Esto puede ser debido a que como se usa H_2SO_4 cc, el líquido sobrante está todavía muy caliente y volatiliza algo del gas que todavía queda disuelto en él; al estar el sistema cerrado, este gas pasa a la trampa de agua y de aquí a la de retención con lo que se aumenta la señal, cosa que no ocurre en su ausencia.

Todos los resultados que se han obtenido permiten que el sistema óptimo quede configurado de la forma indicada en la figura 4.24.

4.4.4. OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS QUÍMICOS

A) Acidez

Según los resultados observados en el caso de realizar las determinaciones en discontinuo (tablas 1.9 y 1.12), la mejor acidez para la generación de H_2S a partir de sulfuros es $HClO_4$ cc, mientras que para la generación de SO_2 a partir de sulfitos es H_2SO_4 cc. Por todo ello, se hizo un estudio de optimización con estos dos ácidos a distintas concentraciones.

Los primeros ensayos se hicieron para comparar ambos ácidos en una concentración al 50% (v/v). Los resultados indican un mejor valor para H_2SO_4 al 50%. El por qué, se debe no a la naturaleza del ácido, sino al hecho de que al preparar la disolución de H_2SO_4 50% se produce mucho calor y al hacer la generación, este calor puede favorecer la cinética del proceso. Sin embargo ese calor se produce en el vaso en el que se prepara la disolución, es decir, de forma externa al sistema. Al emplear H_2SO_4 cc el calor se producirá en el mismo generador por lo que se aprovechará mejor. Para comprobar esta hipótesis se realizaron ensayos comparativos con H_2SO_4 50% y H_2SO_4 cc, obteniéndose los registros que aparecen en la figura 4.28.

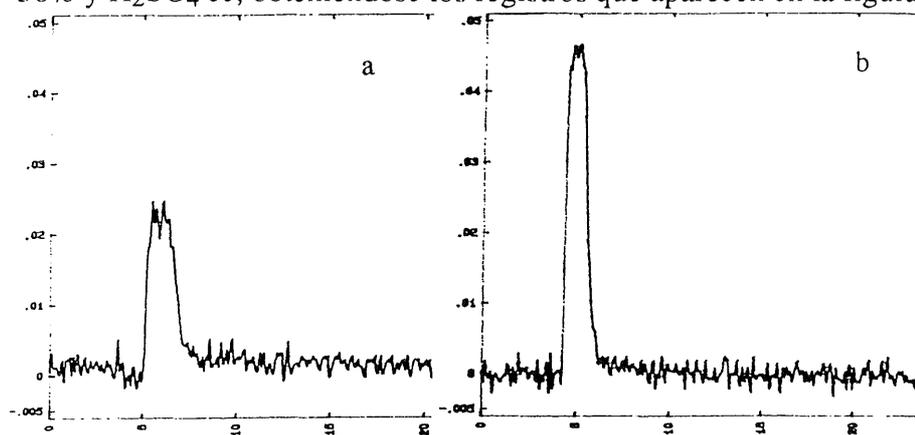


Figura 4.28. Registros obtenidos con a) H_2SO_4 al 50%, y b) H_2SO_4 cc.

Se ve que al utilizar H_2SO_4 cc se genera una mayor cantidad de H_2S y además de una forma más compacta (los picos tienen una mayor relación altura/área, lo que indica una llegada "en bloque" a la trampa). Este sistema tiene sin embargo como inconveniente, la gran cantidad de agua que se produce en la generación, que satura la capacidad de la trampa, aunque es fácilmente solucionable cambiando la trampa de agua para cada medida.

B) Caudal de ácido y de analito

El estudio del caudal de ambas disoluciones es importante, aunque el efecto que producen estos parámetros podría ser sustituible por el que provocan otros como la longitud del reactor, la concentración de ácido o el caudal de gas auxiliar. El estudio se puede realizar de varias formas:

- a.- variando ambos caudales simultáneamente
- b.- dejando fijo el de analito y variando el de ácido
- c.- dejando fijo el de ácido y variando el de analito.

En este caso se utilizó la opción b, siendo el caudal de analito de 48 mL/min. En primer lugar se estudió el caudal de ácido (H_2SO_4 cc) para la determinación de sulfuros, desde 3 hasta 12 mL/min. Se observó que no influía en la determinación, por lo que se decidió usar el más bajo, dado que el consumo es menor (tabla 4.19).

Luego se realizó el mismo estudio para sulfitos (tabla 4.19), observándose que los mejores resultados se obtenían para un caudal de ácido de 12 mL/min, es decir para una relación analito ácido de 4:1. La explicación a estos valores se puede realizar en términos de desprendimiento de calor durante la mezcla del ácido y del analito (que será mayor cuanto mayor sea la cantidad de ácido). A la vista de estos resultados, parece lógico seguir aumentando el caudal de ácido por encima de 12 mL/min para ver si siguen aumentando las señales, o lo que es lo mismo bajar más la relación analito-ácido. El inconveniente es que se produce una gran cantidad de agua en la generación y la trampa de agua se satura, además del gran consumo de ácido.

Tabla 4.19. Variación de señal con la relación de caudal analito/ácido.

Caudal analito (mL/min)	Caudal ácido (mL/min)	Señal H ₂ S	Señal SO ₂	Relación de caudal
48	2	0.0225	0.027	24:1
48	6	0.0215	0.035	8:1
48	12	0.0230	0.048	4:1

Alternativamente se puede conseguir el mismo efecto de reducción de relación de caudal analito-ácido bajando el caudal de analito a la vez que se mantiene fijo el caudal de ácido. Así, para el caudal más alto de ácido utilizado en las pruebas anteriores (12 mL/min) se bajó el caudal de analito a 30 mL/min con lo que la relación es 2.5:1. No es necesario indicar que para este último ensayo la cantidad total de disolución de analito utilizada fue la misma que en el ensayo anterior. En este caso se obtiene una señal de 0.045 (inferior a 0.048, que es la señal obtenida para la relación 4:1), por lo que la mejor relación sigue siendo 4:1.

A la vista de los resultados anteriores se pensó en bajar ambos caudales a la vez, manteniendo la relación óptima de 4:1, para ver si al mezclarse más despacio mejoraban las señales. Los caudales considerados fueron 12 mL/min de analito y 3 mL/min de ácido. En estas condiciones la señal es de 0.051, por lo que sí se aumenta la señal al aumentar el tiempo de mezcla. Sin embargo, debido a las prestaciones de las bombas peristálticas, no se pueden ensayar caudales menores.

Como conclusión a este apartado se puede decir que la mejor relación analito - ácido es 4:1, y que al disminuir los caudales aumentan las señales, aunque tiene el inconveniente de que se alarga mucho el tiempo de análisis.

La tabla 4.20 recoge las condiciones óptimas de generación que se desprenden de los resultados anteriores.

Tabla 4.20. Condiciones óptimas de determinación de $S^{=}$ y $SO_3^{=}$

Disolución de analitos.....	48 mL/min
H ₂ SO ₄ cc.....	12 mL/min
Caudal N ₂ auxiliar.....	600 mL/min
Caudal N ₂ arrastre.....	100 mL/min
Tiempo de generación.....	4 min
Tiempo de estabilización.....	10 min

4.4.5 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

Empleando las condiciones óptimas de la tabla 4.20, se realizó un estudio de la reproducibilidad del método, tanto para sulfuro como para sulfito. Se tomaron alicuotas de sulfuros de 0.5 µg/mL sometidas al procedimiento mencionado anteriormente y se realizó la medida a 196 nm con el Programa 1. Para sulfitos, la concentración fue de 3 µg/mL y la medida se realizó a 198 nm. Los resultados, expresados como DER, para 8 medidas fueron 3.9% y 4.1% para sulfuro y sulfito, respectivamente.

El estudio del rango de respuesta lineal se realizó de forma independiente para cada uno de los dos analitos, sometiendo al proceso de generación, revolatilización y medida, disoluciones de diferente concentración de cada uno de ellos. Las determinaciones se realizaron a las longitudes de

onda de los correspondientes máximos que, tal como se ve en la figura 4.25, son 196 nm para sulfuro y 198 nm para sulfito. Las ecuaciones de las rectas de calibrado obtenidas, fueron:

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

$$Y = 1.65 \times 10^{-4} + 1.57 \times 10^{-2} X \quad r=0.998 \quad \text{Sulfito}$$

lo que indica un rango de respuesta lineal desde 0.05 hasta 5 $\mu\text{g/mL}$ para sulfuro y desde 0.2 hasta 20 $\mu\text{g/mL}$ de sulfuro. Es importante indicar que los valores máximos del rango de respuesta lineal corresponden a concentraciones máximas ensayadas.

El límite de detección se calculó a partir de dos veces la DE del blanco. Los resultados fueron:

$$\text{D.E.}(\text{blanco})_{196} = 1.26 \times 10^{-3}$$

$$\text{D.E.}(\text{blanco})_{198} = 1.63 \times 10^{-3}$$

$$\text{L.D.}(\text{S}^=)_{196} = 0.05 \mu\text{g/mL} \quad \text{L.D.}(\text{SO}_3^=)_{198} = 0.21 \mu\text{g/mL}$$

En la tabla 4.21 se recogen las características analíticas obtenidas para sulfuro y sulfito.

Tabla 4.21. Características analíticas de la determinación de $\text{S}^=$ y $\text{SO}_3^=$.

Elemento	Sensibilidad ($\mu\text{g/mL}$)	Límite Inferior ($\mu\text{g/mL}$)	LD ($\mu\text{g/mL}$)	DER (%)
Sulfuro	0.050	0.05	0.05	3.9
Sulfito	0.016	0.2	0.21	4.1

4.4.6. DETERMINACIONES SIMULTÁNEAS

Existen diferentes alternativas en cuanto a la forma de llevar a cabo la resolución de una mezcla de dos especies por EAM. Se han ensayado los siguientes métodos:

A.- MÉTODO DIRECTO (MD).

B.- MÉTODO MULTILONGITUD DE ONDA DE REGRESIÓN LINEAL (MLRA).

B.- MÉTODO MULTILONGITUD DE ONDA COMPLETO (MLC).

En cada uno de estos métodos se ha ensayado además diferentes modificaciones o alternativas, que se irán comentando a lo largo de la exposición.

A) Método Directo

En este método los valores de concentración de las dos especies se obtienen resolviendo un sistema de dos ecuaciones, donde las variables dependientes serán los valores de absorbancia de la muestra en dos condiciones distintas, y las independientes, los valores de concentración de las dos especies a determinar, es decir, sulfuros y sulfitos. La relación entre ambas se realiza a través de las absorptividades específicas de los dos componentes, en las condiciones en las que se obtienen los valores de absorbancia. Estas ecuaciones presentan la forma:

$$\text{Abs}^{\text{muestra}}(\lambda_1, t) = a^{\text{S}}(\lambda_1, t)[\text{S}=\] + a^{\text{SO}_2}(\lambda_1, t)[\text{SO}_3=\] - \text{Abs}^{\text{blanco}}(\lambda_1, t)$$

$$\text{Abs}^{\text{muestra}}(\lambda_2, t) = a^{\text{S}}(\lambda_2, t)[\text{S}=\] + a^{\text{SO}_2}(\lambda_2, t)[\text{SO}_3=\] - \text{Abs}^{\text{blanco}}(\lambda_2, t)$$

y responden, por tanto, a la formulación clásica de la aditividad de absorbancias de la ley de Beer-Lambert, en la que se ha introducido la

corrección de la absorbancia del blanco, por los motivos ya expuestos al comentar la resolución de mezclas de hidruros.

Las dos condiciones experimentales a las que se ha aludido anteriormente se refieren a las longitudes de onda elegidas y al tiempo de medida seleccionado (utilizar valores de absorbancia en torno al espectro de área máxima). En base a la elección de estas condiciones se pueden establecer diferentes alternativas del método directo (MD).

MD Clásico (MD-C).

En este método la selección de las longitudes de onda se realiza en base a criterios de sensibilidad y, por tanto, corresponden a las de los máximos de absorbancia de los dos compuestos, 196 y 198 nm respectivamente. Respecto al tiempo, se elige aquel en el cual la señal analítica obtenida es mayor, es decir, el espectro de mayor absorbancia. En las condiciones instrumentales utilizadas ambos compuestos presentan el máximo de señal del registro $Abs=f(t)$ para el mismo tiempo, es decir, no hay diferencias entre el tiempo para el cual aparece el máximo del H_2S y el del máximo del SO_2 .

La formulación de las dos ecuaciones utilizadas será:

$$Abs^{muestra}(196,max) = a^S(196,max)[S^=] + a^{SO_2}(196,max)[SO_3^=] - Abs^{blanco}(196,max)$$

$$Abs^{muestra}(198,max) = a^S(198,max)[S^=] + a^{SO_2}(198,max)[SO_3^=] - Abs^{blanco}(198,max)$$

Los valores de absortividad específica del H_2S (a^S) y del SO_2 (a^{SO_2}) se obtienen a partir de las ecuaciones de las rectas de calibrado que se indican en el Apéndice II.

MD con elección de longitud de onda (MD-LO)

La diferencia más importante entre este método y el MD-C es que las dos longitudes de onda se eligen utilizando el criterio de precisión de DiTusa, que aparece explicado en el anexo 4.6. La figura 4.29 muestra la representación $a^S/a^{SO_2} = f(\lambda)$ obtenida de la que se desprende que las longitudes de onda de máxima precisión corresponden a 196 nm y 212 nm, que serán las utilizadas.

Anexo 4.6 Criterio de precisión para la elección de la longitud de onda

En base a criterios de precisión la selección de las longitudes de onda para realizar determinaciones simultáneas, se obtiene de la siguiente forma:

1) Hay que obtener una longitud de onda por cada elemento a determinar. En este caso, se quiere determinar A, B y C, se seleccionaran 3 longitudes de onda, cada una en función de un componente.

2) El criterio de elección de la longitud de onda para cada componente se obtiene representando por la condición de máxima precisión, según:

$$\frac{\Sigma_i^{(n-1)}}{\Sigma_a \Sigma_b \dots \Sigma_{i-1} \Sigma_{i+1} \dots \Sigma_n}$$

donde $n=n^{\circ}$ de componentes y Σ =absortividad molar (puede ser también la absortividad específica)

En esa representación se obtiene un máximo, que corresponde a la longitud de onda elegida para el componente i

En el caso de A, B y C habrá que representar:

$$\frac{\Sigma_A^2}{\Sigma_B \Sigma_C}$$

$$\frac{\Sigma_B^2}{\Sigma_A \Sigma_C}$$

$$\frac{\Sigma_C^2}{\Sigma_A \Sigma_B}$$

en función de la longitud de onda, y se obtendrán así las 3 longitudes de onda buscadas.

Destacar que en el caso de una mezcla con dos componentes, sólo es necesario realizar una representación gráfica. En ésta aparecerán un máximo y un mínimo, que corresponden a las longitudes de onda elegidas.

MD con promedio de longitud de onda (MD-PL)

Aunque se ha indicado que los máximos de absorción del H₂S y SO₂ son 196 y 198 nm respectivamente, en algunas ocasiones estos máximos aparecen ligeramente deslocalizados debido esencialmente a que la diferencia entre ambos coincide con la resolución del espectrofotómetro (2 nm), de manera que cualquier variación aleatoria en los mismos (bastante frecuente en medidas por EAM), daría lugar a dudas razonables en su posición. Esta situación aleatoria de los máximos, sin embargo, no ofrece dudas en cuanto a la forma de los espectros y se ve con claridad como el espectro del H₂S se encuentra desplazado esencialmente hacia longitudes de onda más bajas que el de SO₂.

En base a todo ello, el método de resolución de mezclas MD-PL propone resolver dos ecuaciones con dos incógnitas, con la diferencia de que los datos que intervienen en cada una de las dos ecuaciones son el resultado del promedio de los valores a 192, 196 y 200 nm, para una ecuación, y a 194, 198 y 202 nm, para la otra. Estas longitudes de onda se eligieron porque son las que acotan a los máximos de absorción de ambos analitos. Tanto los valores de absorbancia de la mezclas, como los valores de absortividad específica de los dos compuestos se obtienen promediando los correspondientes a las longitudes de onda indicadas.

En base a ello la forma de las dos ecuaciones utilizadas será:

$$\text{Abs}^{\text{muestra}}(1) = a^{\text{S}}(1)[\text{S}^=] + a^{\text{SO}_2}(1)[\text{SO}_3^=] - \text{Abs}^{\text{blanco}}(1)$$

$$\text{Abs}^{\text{muestra}}(2) = a^{\text{S}}(2)[\text{S}^=] + a^{\text{SO}_2}(2)[\text{SO}_3^=] - \text{Abs}^{\text{blanco}}(2)$$

donde (1) es (192,196,200,max) y 2 es (194,198,202max).

MD con promedio de tiempo (MD-PT)

El procedimiento que habitualmente se utiliza para elegir el espectro de absorbancia máxima, es calcular cual es el de área máxima y dar los valores de absorbancia de este espectro como los del máximo. Esto es cierto para señales temporalmente uniformes, es decir, para señales que no sufren variaciones aleatorias con el tiempo (variaciones de las absorbancias en zigzag o en dientes de sierra). Esa situación, sin embargo, no es la más común, y hay siempre un intervalo de tiempos (los que se encuentran en torno al máximo) en el que puede aparecer esta variación aleatoria.

Para corregir esta posible imprecisión se pensó en tomar como absorbancia de las mezclas y de los patrones (con los que se calculan las rectas de calibrado), la del promedio de todos aquellos valores de absorbancia que estén en torno al 90% del máximo. Es decir, los valores de absorbancia de la muestra y los valores de absortividad específica de los dos compuestos se obtienen como un promedio de todos aquellos valores que, en el tiempo, ofrezcan un valor en torno al 90% del máximo. Normalmente varían entre 3 y 5 los valores a promediar.

Estos valores promedio se encuentran en el Apéndice III y con ellos se calculan las rectas de calibrado que se encuentran en el Apéndice IV. De esta manera se resuelven ahora las mezclas planteando un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas a 196 y 198 nm, de la siguiente forma:

$$\text{Abs}^{\text{muestra}}(196, \Delta t) = a^{\text{S}}(196, \Delta t)[\text{S}^=] + a^{\text{SO}_2}(196, \Delta t)[\text{SO}_3^=] - \text{Abs}^{\text{blanco}}(196, \Delta t)$$

$$\text{Abs}^{\text{muestra}}(198, \Delta t) = a^{\text{S}}(198, \Delta t)[\text{S}^=] + a^{\text{SO}_2}(198, \Delta t)[\text{SO}_3^=] - \text{Abs}^{\text{blanco}}(198, \Delta t)$$

MD con promedio de tiempo y longitudes de onda (MD-PTPL)

El último método utilizado es, en realidad, una combinación de los dos anteriores, es decir, cada uno de los dos datos de absorbancia (y, por tanto de absortividad específica), se obtiene promediando tanto las longitudes de onda indicadas en el MD-PL como los tiempos, según el MD-PT. En base a ello las ecuaciones matemáticas que definen el método, son:

$$\text{Abs}^{\text{muestra}}(1) = a^{\text{S}}(1)[\text{S}^=] + a^{\text{SO}_2}(1)[\text{SO}_3^=] - \text{Abs}^{\text{blanco}}(1)$$

$$\text{Abs}^{\text{muestra}}(2) = a^{\text{S}}(2)[\text{S}^=] + a^{\text{SO}_2}(2)[\text{SO}_3^=] - \text{Abs}^{\text{blanco}}(2)$$

donde (1) es (192,196,200, Δt) y (2) es (194,198,202, Δt)

Aplicación

Para contrastar cual de los procedimientos genera resultados más precisos y exactos se preparo una serie de 3 muestras sintéticas de sulfuro y sulfito, y se sometieron a todos los procedimientos de determinación descritos. La composición de cada una de las muestras así como los resultados obtenidos se indican en la tabla 4.22.

Tabla 4.22. Resultados obtenidos por el método directo.

Método	Mezcla 1		Mezcla 2		Mezcla 3	
	0.5 S ⁼	2 SO ₃ ⁼	0.5 S ⁼	15 SO ₃ ⁼	1.5 S ⁼	3 SO ₃ ⁼
Directo	3.1	-0.8	9.4	-11	6.1	-12
Directo λ	-17	57	0.2	-19	34	-97
Directo t	3.8	-8.8	6.4	-1.1	2.5	-1.4
Directo λ, t	5.0	-13	18.9	-37	10	24

Como se puede desprender de ella, a pesar de todas las mejoras introducidas (en cuanto a promedios de longitudes de onda o de tiempos), los resultados obtenidos por este método no son nada satisfactorios, observándose valores enormemente dispares entre sí y con los contenidos reales, lo que demuestra una vez más que la aplicación del método de aditividad de absorbancia, para compuestos que presentan un alto grado de solapamiento espectral, conduce a resultados esencialmente malos. Aunque muchos de los valores de la tabla corresponden a concentraciones que están fuera del rango de aplicación del método, se han mantenido con fines comparativos.

B) Método Multilongitud de Onda de Regresión Lineal (MLRA).

Este método fue propuesto hace relativamente poco tiempo y es una manera muy interesante de resolver, de forma sencilla, mezclas binarias de compuestos utilizando todos los valores de absorbancia que pueden extraerse de una muestra.

La base del procedimiento se describe en el anexo 4.7, y como se puede apreciar, los valores de concentración de los analitos en la muestra se obtienen a partir de la expresión:

$$\text{Abs (muestra) / Abs (S)} = [\text{S}]_m / [\text{S}]_p + (\text{Abs (SO) / Abs (S)}) * ([\text{S}]_m / [\text{S}]_p)$$

de manera que representando gráficamente el valor de Abs (muestra) / Abs (S) a cada longitud de onda, en función de (Abs (SO) / Abs (S)), se obtiene una recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se determinan las

concentraciones de los dos componentes. Hay, sin embargo, algunas matizaciones que se puede hacer sobre este procedimiento:

Anexo 4.7 Método Multilongitud de onda de Regresión Lineal

Cuando se quieren resolver mezclas binarias se puede aplicar el método Multi-Longitud de onda de Regresión Lineal (MLRA). En este método la absorbancia a una determinada longitud de onda de una mezcla es:

$$\text{Abs}(A+B) = \text{Abs}(A) + \text{Abs}(B)$$

o expresado de otra forma:

$$\text{Abs}(A+B) = a_A \times [A]_m + a_B \times [B]_m$$

siendo $[A]_m$ y $[B]_m$ las concentraciones de A y B presentes en la mezcla y a_A y a_B las absorptividades específicas.

Las absorbancias obtenidas a partir de dos disoluciones patrón de A y B de concentraciones $[A]_p$ y $[B]_p$ son:

$$\text{Abs}(A) = a_A \times [A]_p$$

$$\text{Abs}(B) = a_B \times [B]_p$$

Si se despejan los valores de absorptividad específica de estas dos últimas ecuaciones y se sustituyen en la ecuación (1) se tiene:

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

Si ahora se obtienen valores de absorbancia de la mezcla y de los patrones a diferentes longitudes de onda y se representa gráficamente

$$\text{Abs}(A+B) / \text{Abs}(A) \text{ versus } \text{Abs}(B) / \text{Abs}(A)$$

se obtiene una recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se pueden calcular las concentraciones de A y B presentes en la mezcla.

1) En principio se podrían utilizar todos los valores de absorbancia disponibles, es decir, se puede utilizar un rango de longitudes de onda tan amplio como se quiera. Esto dará lugar a que en la representación gráfica finalmente obtenida, se muestre que hay tan sólo un cierto intervalo de respuesta lineal entre las dos magnitudes, por lo que es necesario realizar un estudio de regresión para fijar el rango de longitudes de onda que finalmente se puede utilizar. Normalmente ese rango coincide con el intervalo de longitudes de onda en el que se produce un mayor solapamiento espectral y la absorbancia de los compuestos es apreciable.

2) Tal y como se ha formulado el método, uno de los valores de concentración se obtiene a partir de la ordenada en el origen mientras que el otro se obtiene a partir de la pendiente de la recta. Se podría pensar que en función de cual de los parámetros se elija, la exactitud del resultado para un componente cambiará, por lo que puede ser interesante aplicar el método para cada mezcla dos veces, de manera que la concentración de ambos componentes pueda obtener a partir de los dos parámetros enunciados.

En el Apéndice V se detalla la aplicación de este método sobre las tres muestras sintéticas analizadas anteriormente por las diferentes versiones del método directo, y en la tabla 4.23 se resumen los resultados obtenidos.

Método MLRA-PT

Tal y como se ha comentado anteriormente, el hecho de trabajar con medidas transitorias puede provocar alguna imprecisión en la obtención del espectro adecuado para realizar la determinación; por este motivo se decidió aplicar a este método los promedios de tiempo. El criterio aplicado para la selección del rango de tiempos fue el mismo que en el caso anterior (valores de absorbancia en torno al 90% del valor del máximo). La resolución de las mezclas aparecen en el Apéndice VI, y los valores obtenidos se indican en la tabla 4.23.

Como conclusión general de los resultados se puede indicar:

1) El método MLRA conduce, en general, a resultados de mucha mayor calidad que el método directo. Las concentraciones obtenidas son sensiblemente similares a las reales.

2) Apenas existen diferencias entre obtener los valores de concentración de un compuesto de la mezcla a partir de la pendiente de la recta o de la

ordenada en el origen, por lo que ambos parámetros se pueden considerar igualmente exactos.

3) La introducción de los promedios de señales en función del tiempo tampoco supone una mejora real de los resultados.

Tabla 4.23. Resultados obtenidos por el método MLRA.

Conc. real	Mezcla 1 $S=SO_3= 0.5/2$	Mezcla 2 $S=SO_3= 0.5/15$	Mezcla 3 $S=SO_3= 1.5/3$
[S] = o.o.	0.4	0.6	1.7
[SO ₃] = pte	1.7	16	2.6
[S] = o.o.	0.4	1	1.6
[SO ₃] = pte	1.8	15	2.7
[S] = o.o.	0.5	0.6	1.4
[SO ₃] = pte	1.7	16	2.3
[S] = o.o.	0.5	0.8	1.5
[SO ₃] = pte	1.5	15	2

C) Método MLC

Este método ya ha sido discutido en el caso de las mezclas de hidruros. A modo de recordatorio se puede decir que la filosofía del método es plantear un número de ecuaciones mucho mayor al de incógnitas a determinar, y resolverlas por un método iterativo mediante el programa EUREKA, ya comentado.

El aspecto más importante a considerar en este método es el rango de longitudes de onda a elegir que, como se ha indicado, debe obtenerse de forma empírica. Para el caso de las mezclas de sulfuros y sulfitos, se

ensayaron diferentes rangos de longitudes de onda, elegidos en base a diferentes criterios (zona de mayor absorción de ambos compuestos, zona de mayor solapamiento, zona de mayor absorción de uno de ellos). Los resultados obtenidos para distintos rangos de longitudes de onda empleando las mismas mezclas sintéticas que en casos anteriores, se presentan en la tabla 4.24.

Tabla 4.24. Resultados obtenidos por el MMC.

Rango (nm)	S= 0.5 ppm	SO ₃ = 2 ppm	S= 0.5 ppm	SO ₃ = 15 ppm	S= 1.5 ppm	SO ₃ = 3 ppm
190-220	0.4	1.8	0.4	18	1.4	3.5
190-210	0.5	1.5	0.4	18	1.3	3.7
190-214	0.5	1.6	0.4	18	1.4	3.5
190-216	0.4	1.8	0.4	18	1.4	3.5
198-208	0.2	2.1	0.2	18	1.3	3.6
198-210	0.05	2.3	0.2	18	1.3	3.6
198-212	0.05	2.5	0.1	18	1.2	3.7
198-214	0.05	2.5	0.05	19	1.2	3.6
198-216	0.05	2.6	0.04	19	1.2	3.7
204-220	0.07	2.5	0.1	19	1.3	3.5
198-220	0.05	2.6	0.1	19	1.6	2.7
210-220	0.5	1.6	0.9	17	2.1	1.7
212-220	0.5	1.6	0.8	17	1.9	2

Estos resultados son en cierta forma sorprendentes, ya que por un lado se observa como al ir desplazando el rango de longitudes de onda hacia zonas donde los analitos absorben con menor intensidad, los resultados salen cada vez más inexactos; sin embargo cuando se trabaja con valores muy alejados (200-220 nm), los resultados vuelven a mejorar. Como conclusión final se

puede indicar que los mejores valores se obtienen utilizando todo el rango de longitudes de onda, independientemente de la mezcla estudiada, conclusión que coincide con la obtenida para el caso de mezclas de hidruros.

Método MLC-PT

También en este caso resulta interesante considerar qué ocurre al utilizar el promedio de los espectros temporales de las mezclas. El estudio se realizó ensayando diferentes rangos de longitudes de onda (tabla 4.25, tabla 24, pag 96) , aunque tampoco en este caso se consiguen obtener rangos de trabajo más definidos ni mejoras por el hecho de utilizar datos de tiempo promediados.

Tabla 4.25. Resultados obtenidos por el MMC-PT.

Rango (nm)	S= 0.5 ppm	SO ₃ = 2 ppm	S= 0.5 ppm	SO ₃ = 15 ppm	S= 1.5 ppm	SO ₃ = 3 ppm
190-220	0.6	1.3	0.51	17	1.7	1.7
192-220	0.4	1.7	0.16	19	1.5	2
190-210	0.7	1.1	0.6	17	1.7	1.6
190-214	0.6	1.3	0.5	18	1.7	1.6
190-216	0.6	1.2	0.5	18	1.7	1.6
198-208	0.2	2.2	0	19	1.5	2.1
198-210	0.2	2.3	0	19	1.4	2.2
198-212	0.2	2.3	0	19	1.3	2.5
198-214	0.2	2.3	0	19	1.3	2.3
198-216	0.1	2.4	0	19	1.3	2.5
198-220	0.1	2.3	0	19	1.3	2.4
204-220	0.4	1.8	0	19	1.3	2.6
210-220	0.8	0.7	0.9	17	1.7	1.5
212-220	0.8	0.8	0.9	17	1.7	1.7

D) Conclusiones

Aunque ya se han ido comentando los resultados que cada uno de los métodos y sus variantes ofrece, a la vista de todo lo que ha sido mostrado se puede concluir que:

1) El método directo, en cualquiera de sus variantes, da lugar a resultados incorrectos.

2) Que empleando tanto el MLRA como el MLC se obtienen resultados experimentales más de acuerdo con los valores reales, con una débil ventaja para el primero. Ello unido a su sencillez permite aconsejarlo como método más adecuado.

3) Que la utilización de valores de tiempos promediados no mejora en nada los resultados. Además la necesidad de realizar un gran número de operaciones matemáticas alarga considerablemente el tiempo requerido para realizar las determinaciones.

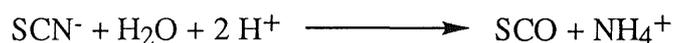
4.5. DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE SULFURO, SULFITO Y TIOCIANATO.

En este apartado se estudia la posibilidad de ampliar la aplicación del método propuesto en el apartado anterior para la determinación de S^{2-} y SO_3^{2-} por formación de H_2S y SO_2 , con la incorporación de un nuevo volátil de azufre. El anión que se añade es SCN^- , y el volátil que se forma es sulfuro de carbonilo (SCO). El sistema utilizado no se modifica prácticamente, siendo necesario tan solo un incremento de la acidez global para obtener los mejores resultados.

En las nuevas condiciones de trabajo, se determinan también las características analíticas del método para los tres compuestos. Finalmente se estudia la posibilidad de determinar mezclas ternarias de los tres compuestos por aplicación de métodos multilongitud de onda.

Partiendo de los resultados obtenidos en la determinación de sulfuro y sulfito (apartado 4.4) y teniendo como precedente los buenos resultados obtenidos para la determinación simultánea de tres, o incluso cuatro elementos por formación de especies volátiles, a continuación se propone la incorporación de otras especies de azufre al método ya optimizado para S^{2-} y SO_3^{2-} . En principio en todas las referencias bibliográficas consultadas, siempre que se ha necesitado generar una especie volátil de azufre, se ha recurrido a una transformación previa del compuesto en sulfuro o sulfito y la generación de los dos volátiles ya conocidos (por ejemplo, los polisulfuros se transforman en sulfuro, o los sulfatos en sulfito). Sin embargo, una revisión a fondo de la química de las especies de azufre permite indicar que es posible encontrar otros volátiles de azufre, concretamente el sulfuro de carbonilo (SCO). Este compuesto podría, posiblemente, formarse a partir de distintas especies, pero las únicas reacciones que se han encontrado corresponden al SCN^- .

El sulfuro de carbonilo es un volátil que apenas ha encontrado aplicación en el campo de la Química Analítica, de hecho no se ha encontrado ninguna referencia bibliográfica en la que se haga uso de su generación para la determinación indirecta de otras especies y tan solo una en la que se determina como analito. Este compuesto que en sí mismo no presenta mucho interés analítico, sin embargo, si podría utilizarse como base para la determinación del SCN^- . El proceso por el cual se genera el volátil es relativamente complejo; así, desde un medio ácido sulfúrico de concentración media, la reacción transcurre según:



mientras que en ácido sulfúrico concentrado, la reacción es violenta y se desprende una mezcla de SCO, CO₂, SO₂ y HCOOH, a la vez que precipita azufre.

En la tabla 4.26 se muestran los puntos de ebullición y fusión de este volátil, junto con otros compuestos relativamente similares:

Tabla 4.26. Puntos de ebullición y fusión de algunos compuestos.

Compuesto	Ebullición	Fusión
CS ₂	46.2	-111.5
SCO	-50	-138
SO ₂	-12	-72.7
CO ₂	-78.5 (subl)	-

A la vista de estas características parece adecuado utilizar la misma metodología descrita anteriormente para la determinación de SCN⁻ por generación de SCO, retención en nitrógeno líquido, revolatilización y determinación por EAMFG.

4.5.1 APARATOS Y REACTIVOS. PROCEDIMIENTO

A) Aparatos

Los aparatos e instrumentos utilizados han sido los descritos en el apartado 4.4.2.

B) Reactivos

Igualmente, los reactivos y disoluciones empleadas son las mismas del apartado 4.4.2. Hay que añadir la disolución patrón de SCN^- de 5000 $\mu\text{g/mL}$ que se prepara disolviendo 0.8500 g de KSCN (Merck) en agua.

C) Procedimiento

El sistema utilizado se muestra en la figura 4.24. Al mezclador, llegan dos disoluciones impulsadas por dos bombas peristálticas, una conteniendo los tres analitos (12 mL/min) y otra con H_2SO_4 cc (12 mL/min). Una vez producida la mezcla de ambas disoluciones, el procedimiento es idéntico al utilizado en el caso de $\text{S}^=$ y $\text{SO}_3^=$.

Una vez retenidos los volátiles en NL, el programa de revolatilización utilizado es igual, y se utiliza el mismo programa BASIC para la obtención de las señales y los datos (programa 3, Apéndice I). En este caso será necesario ampliar el rango de longitudes de onda de trabajo (desde 190 hasta 250 nm), ya que el nuevo volátil presenta su zona de máxima absorción entre 220 y 230 nm, con un máximo a 224 nm, tal y como se puede ver en la figura 4.30. En la misma figura se muestran, de nuevo, los espectros de AM del H_2S y SO_2 , para facilitar su comparación.

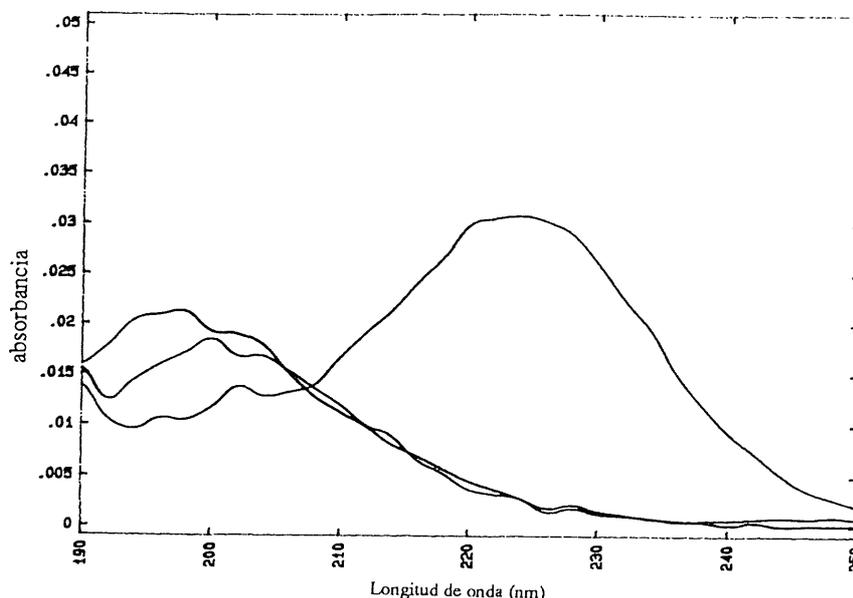


Figura 4.30. Espectros de AM de H₂S, SO₂ y SCO.

4.5.2 OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS

Los primeros ensayos que se realizaron con el volátil indicaron que en idénticas condiciones de generación para los tres compuestos, la sensibilidad para el SCO era mucho menor que para los otros dos, por lo que cualquier estudio de optimización debería ir encaminado hacia la mejora de la señal de este compuesto, de aquí que los estudios que se muestran a continuación se hayan realizado solo con SCN⁻.

El parámetro más importante que se ha considerado en la reoptimización del método es la acidez del medio. Debido a que el ácido que se utiliza como óptimo para S⁼ y SO₃⁼ es ya concentrado, la única forma que modificar la acidez es variando la relación de caudal analito/ácido.

A) Relación de caudal analito/ácido

El primer efecto que se comprueba al modificar la acidez es un cambio en el espectro de absorción molecular. Así, trabajando con concentraciones de SCN^- de $100 \mu\text{g/mL}$ y con distintas relaciones de caudal analito/ácido se obtienen los espectros mostrados en la figura 4.31. Según se ha comentado anteriormente, para una relación 4/1 (acidez menor), cabría esperar simplemente la formación de SCO, mientras que para relación 1/1 se podría esperar un espectro correspondiente a una mezcla de volátiles, ya que se formaría, además de SCO, SO_2 , CO_2 y HCOOH . Sin embargo, tal como se puede ver en la figura 4.31 el efecto que se produce es el contrario.

En principio, la forma del espectro no afecta al método de cuantificación, dado que al corresponder a una reacción de estequiometría definida, la modificación del espectro con la concentración de SCN^- se producirá de forma similar en todo el rango de longitudes de onda; además, los cambios espectrales no afectan significativamente a la posición del máximo de absorción, que aparece a 224 nm , sino más bien a la forma global del espectro.

El objetivo del estudio era esencialmente saber que ocurre a concentraciones de ácido superiores a las ensayadas; para ello, y teniendo en cuenta que se utiliza ácido sulfúrico concentrado, se realizaron los estudios modificando la relación de caudal analito/ácido. La siguiente tabla (tabla 4.27) muestra la variación de señal al disminuir el caudal de analito, manteniendo en todos los casos el caudal de ácido constante; tal y como aparece en ella, la señal se va incrementando según disminuye el caudal de analito, observándose un fuerte incremento en la señal cuando ambos caudales son iguales. Si a partir de caudales iguales se sigue disminuyendo más el de analito, la señal no mejora apreciablemente; esto unido a que se incrementa

mucho el consumo de ácido, permite establecer las condiciones óptimas de generación en un valor de caudal igual para ambas disoluciones.

Tabla 4.27. Variación de señal con la relación caudal analito/caudal ácido.

Caudal ácido (mL/min)	Caudal analito (mL/min)	C. analito/C. ácido	Señal
12	48	4/1	0.010
12	24	2/1	0.039
12	48	1.5/1	0.285
12	12	1/1	0.475
12	6	0.5/1	0.512

B) Longitud del reactor

Puesto que no se tiene datos sobre la cinética de generación del SCO, otro parámetro que se ha reoptimizado es la longitud del reactor. Se han ensayado distintos alargamientos entre el mezclador y el separador, siempre colocados antes del aporte del caudal auxiliar (cuyo función ya ha sido comentada anteriormente). Los resultados para los distintos alargamientos se muestran en la tabla 4.28; como se puede ver, se obtiene una ligera mejoría en la señal al utilizar el de 30 cm, que se puede cifrar en torno a un 5%; sin embargo, la utilización de este alargamiento complica bastante el sistema de determinación, ya que se requiere un tiempo extra, entre determinación y determinación, para limpiar y acondicionar el sistema, además de un consumo de ácido para esta operación, que no justifica el aumento observado.

Tabla 4.28. Variación de señal con la longitud del reactor

Longitud (cm)	Señal
0 cm	0.060
30	0.063
100	0.025

Debido a ello, se ha decidido no utilizar alargamientos, tal y como ocurre en la generación de sulfuro y sulfito.

C) Señal de la disolución blanco

En todos los estudios de generación en continuo realizados anteriormente no se ha observado la aparición de una señal apreciable de la disolución de referencia sino más bien una cierta oscilación de la línea de base de los registros $Abs=f(t)$. Sin embargo, en estas condiciones de generación, en las que se utiliza una proporción de ácido sulfúrico tan elevada, las disoluciones de blanco presentan una cierta señal, atribuible a impurezas del ácido o a la posible generación de SO_3 .

Como se puede observar de la figura 4.32-a, estas señales de blanco no se solapan en absoluto con las señales de SCO, pero si interferirían seriamente cuando se tratara de realizar la determinación simultánea de sulfuros, sulfitos y tiocianatos. Considerando el posible origen de esta señal, se intentó su eliminación haciendo pasar nitrógeno gas a través del ácido sulfúrico antes de su utilización. Borboteando nitrógeno durante 10 minutos

(100 mL/min sobre 200 mL de ácido) se consigue eliminar en gran parte esa señal de blanco, tal y como se observa en la figura 4.32-b.

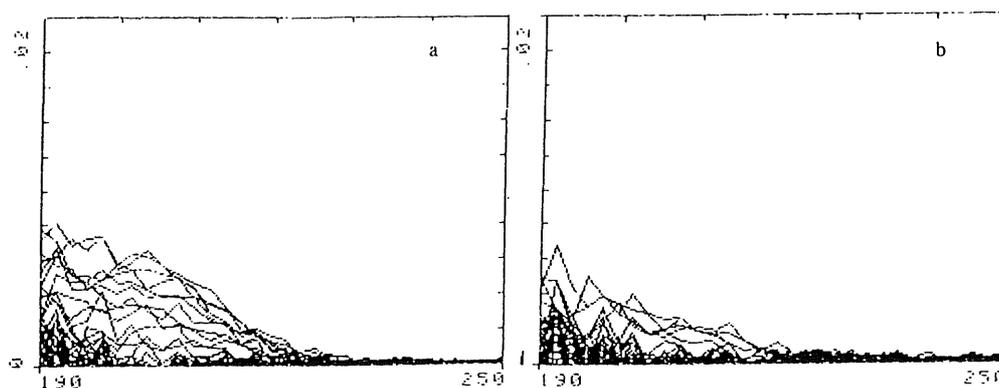


Figura 4.32. Espectros de blanco a) sin borboteo previo de nitrógeno, y b) después de borbotear.

4.5.3 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS

Como consecuencia de los nuevos estudios realizados, en la tabla 4.29 se resumen las condiciones óptimas para la determinación simultánea por EAMFG.

Tabla 4.29. Condiciones óptimas para la determinación simultánea de sulfuro, sulfito y tiocianato.

Analitos.	12 mL/min
Ácido sulfúrico cc.	12 mL/min
Caudal auxiliar	600 mL/min
Caudal de arrastre	100 mL/min
Caudal de medida.	2000 mL/min
Tiempo de generación	4 min
Tiempo de revolatilización	10 min

En estas nuevas condiciones de generación se ha realizado un estudio de las características analíticas del tiocianato y, a fines comparativos, del sulfuro y del sulfito. En la tabla 4.30 se hace una recopilación de las mismas, calculadas como en apartados anteriores.

Tabla 4.30. Características analíticas para la determinación de $S^{=}$, $SO_3^{=}$ y SCN^{-} .

Elemento	Sensibilidad ($\mu\text{g/mL}$)	Límite Inferior ($\mu\text{g/mL}$)	LD ($\mu\text{g/mL}$)	DER (%)
Sulfuro	0.013	0.25	0.15	4.0
Sulfito	0.006	0.8	0.63	4.2
Tiocianato	0.0004	2.5	2.0	3.8

4.5.4. DETERMINACIONES SIMULTÁNEAS

Se ha procedido a la determinación simultánea de sulfuro, sulfito y tiocianato en muestras sintéticas. En todos los casos, el método utilizado para la resolución es un método multilongitud de onda, y la única novedad que presentan estas determinaciones es que se debe ampliar el rango de longitudes de onda, ya que el SCO presenta su máximo a 224 nm. En la tabla 4.31 se pueden observar las mezclas ensayadas y los resultados obtenidos para distintos rangos de longitudes de onda.

A la vista de los resultados se puede concluir que, en este caso, y en contra de lo que venía ocurriendo hasta ahora en todos los estudios de determinaciones simultáneas, la utilización de todo el rango de longitudes de onda no ofrece los mejores resultados. La razón de ello puede estar en la

señal residual que la disolución de referencia sigue manifestando a bajas longitudes de onda.

Tabla 4.31. Resultados obtenidos en la resolución de mezclas de sulfuro, sulfito y tiocianato.

Mezclas	Rango(nm)							
	190-224	196-224	200-224	202-224	204-224	206-224	202-238	208-236
[S ⁼]:2	8	3	9.7	2.7	3.5	1.6	3.2	2.26
[SO ₃ ⁼]:9	0.15	-0.3	-1.25	10.7	9.6	12.3	9.9	11.15
[SCN ⁻]:25	25	25	18	2.24	22.3	28	27	30.4
[S ⁼]:2	15.9	16.9	20	3.24	3	0.53	3.6	0
[SO ₃ ⁼]:30	0.4	-0.05	-3.1	26	26.2	29.8	25.1	30
[SCN ⁻]:25	40.7	36.34	10.2	28.8	29.2	37.3	31.8	44
[S ⁼]:10	15.6	16.01	17.8	11.4	14	9.2	12	2.5
[SO ₃ ⁼]:9	-0.38	-0.54	-1.8	8.7	4	11.8	7	20
[SCN ⁻]:25	25.8	22.6	1.99	15.8	6	24	22	55.6
[S ⁼]:2	15	18.7	19	21	36	27	30	53
[SO ₃ ⁼]:9	3.85	1.5	0.95	-3.23	-24	-12.9	-20.8	-54
[SCN ⁻]:200	825	806	803	800	762	787	847	782

La generación de sulfuro de carbonilo, como una nueva fase volátil de aplicación analítica, permite realizar la determinación de tiocianato a niveles de concentración razonablemente bajos, tal y como ha quedado demostrado en este apartado. Esta nueva fase volátil puede ampliar el espectro de posibilidades analíticas de determinación de este compuesto no sólo desde el punto de vista de la EAMFG sino de otras técnicas. Finalmente es importante recalcar que, esta técnica analítica, de nuevo ha demostrado la posibilidad de llevar a cabo determinaciones múltiples de especies volátiles de una forma sencilla y con buenos resultados.

BIBLIOGRAFIA CAPÍTULO 4

- 1.- V. KUBÁN
CRC Anal. Chem., **23** (5) (1992) 323
- 2.- Z. FANG
Flow Injection Separation and Preconcentration, VCH Verlagsge-sellschaft mbH (Weinheim) (1992).
- 3.- A. MENÉNDEZ GARCÍA, J. E. SÁNCHEZ URÍA Y A. SANZ-MEDEL
J. Anal.At.Spectrom., **4** (1989) 581
- 4.- A. MENÉNDEZ GARCÍA, J. E. SÁNCHEZ URÍA Y A. SANZ-MEDEL
Anal. Chim. Acta, **234** (1990) 133
- 5.- K. McLAUGHLIN, D. DADGAR, M. R. SMYTH Y D. McMASTER
Analyst, **115** (1990) 275
- 6.- D. R. QIU, C. VANDECASTEELE, K. VERMEIREN Y R. DAMS
Spectrochim.Acta, **45B(4-5)** (1990) 439
- 7.- U. ORNEMARK, J. PETTERSSON Y A. OLIN.
Talanta, **39(9)** (1992) 1089
- 8.- H.-W. SINEMUS, J. KLEINER, H.-H. STABEL Y B. RADZIUK
J. Anal.At.Spectrom., **7(2)** (1992) 433
- 9.- W. T. BUCKLEY, J. J. BUDAC, D. V. GODFREY Y K. M. KOENIG
Anal. Chem., **64(7)** (1992) 724
- 10.- V.E. NEGRETTI; P. BRÄTTER Y A. TOMIAK
J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis., **4** (1990) 41
- 11.- H. NARASAKI Y M. IKEDA
Anal. Chem., **56** (1984) 2059
- 12.- J. AGTERDENBOS, R. W. BUSSINK Y D. BAX
Anal. Chim. Acta, **232** (1990) 405
- 13.- P. N. VIJAN Y C. Y. CHAN
Anal. Chem., **48(12)** (1976) 1788
- 14.- D. THORBURN; F. GLOCKLING Y M. HARRIOTT
Analyst., **106** (1981) 921
- 15.- K. C. NG, X-X. XU Y M. J. BRECHMANN
Spectroscopy Lett., **22(9)** (1989) 1251

- 16.- O. ASTRÖM
Anal. Chem., **54** (1982) 190
- 17.- M. YAMAMOTO, M. YASUDA Y Y. YAMAMOTO
Anal. Chem., **57** (1985) 1382
- 18.- F. J. FERNÁNDEZ
J. At. Absorpt. Newsl., **12** (1973) 93
- 19.- M. BÉDARD Y J. D. CAN. KERBYSON
J. Spectrosc., **21** (1976) 64
- 20.- J. F. CHAPMAN, L. S. DALE
Anal. Chim. Acta, **111** (1979) 137
- 21.- M. G. COBO FERNÁNDEZ, M. A. PALACIOS Y C. CÁMARA
Anal. Chim. Acta, **283** (1993) 386
- 22.- I. D. BRINDLE, H. ALARABI, S. KARSHMAN, X-C. LE, S. ZHENG Y H. CHEN
Analyst (London), **117(3)** (1992) 407
- 23.- R. RUBIO, A. PADRÓ, J. ALBERTÍ Y G. RAURET
Anal. Chim. Acta, **283** (1993) 160
- 24.- J. NOELTE
At. Spectrosc., **12(6)** (1991) 199
- 25.- J. F. TYSON, S. G. OFFLEY, N. J. SEARE, H. A. B. KIBBLE Y C. FELLOWS
J. Anal. at. Spectrom., **7(2)** (1992) 315
- 26.- G. E. PACEY, D. A. HOLLOWELL, K. G. MILLER, M. R. STRAKA Y G. GORDEN
Anal. Chim. Acta, **179** (1986) 259
- 27.- T. AOKI, S. UEMURA Y M. MUNEMORI
Anal. Chem., **55** (1983) 1620
- 28.- K. NAGASHIMA, M. MATSUMOTO Y S. SUZUKI
Anal. Chem., **57** (1985) 2065
- 29.- S. MOTOMIZU, K. TOEI, T. KUWAKI Y M. OSHIMA
Anal. Chem., **59** (1987) 2930
- 30.- J. BARTROLI, M. ESCALADA, C. JIMÉNEZ Y J. ALONSO
Anal. Chem., **63** (1991) 2532

- 31.- G. E. PACEY, M. R. STRAKA, J. R. GORD
Anal. Chem., **58** (1986) 504
- 32.- F. NYASULU
Anal. Chim. Acta, **220** (1989) 287
- 33.- K. M. PEDERSEN, M. KUMMEL Y H. SOEBERG
Anal. Chim. Acta, **238** (1990) 191
- 34.- S. HINKAMP Y G. SCHWEDT
Anal. Chim. Acta, **236** (1990) 345
- 35.- G. SCHULZE, C. Y. LIU, M. BRODOWSKI, O. ELSHOLZ, W. FRENZEL Y J. MOLLER
Anal. Chim. Acta, **214** (1988) 121
- 36.- W. FRENZEL
Fresenius J. Anal. Chem., **336** (1990) 21
- 37.- X. WANG Y Z-L. FANG
Fenxi Huaxue, **14** (1986) 738
- 38.- R. R. LIVERSAGE, J. C. van LOON Y J. C. de ANDRADE
Anal. Chim. Acta., **161** (1984) 275
- 39.- P. N. VIJAN Y G. R. WOOD
At. Absorpt. Newslet., **13** (1974) 33
- 40.- S. TEFALIDET Y K. IRGUM
Anal. Chem., **61** (1989) 2079
- 41.- B. WELZ Y M. SCHUBERT-JACOBS
At. Spectrosc., **12** (1991) 91
- 42.- M. IKEDA
Anal. Chim. Acta., **167** (1985) 289
- 43.- G. S. PYEN, S. LONG Y R. F. BROWNER
Appl. Spectrosc., **40** (1986) 246
- 44.- R. BYE
J. Automatic Chem., **11(4)** (1989) 156
- 45.- A.G. HOWARD Y M.H. ARBAB-ZAVAR
Analyst., **106** (1981) 213
- 46.- H.-W. CHEN, I. D. BRINDLE, S.-G. ZHENG
Analyst (London), **117 (10)** (1992) 1603

- 47.- O. F. X. DONARD, S. RAPSOMANIKIS Y J. H. WEBER
Anal. Chem., **58** (1986) 772
- 48.- J. SANZ, L. A. ORTEGA, J. GALBAN Y J. R. CASTILLO
Microchem. J., **41** (1990) 29
- 49.- M. O. ANDREAE
Anal. Chem., **49(6)** (1977) 820
- 50.- M. McDANIEL, A. D. SHENDRIKAR, K. D. REISZNER Y P. W. WEST
Anal. Chem., **48(14)** (1976) 2240
- 51.- E. J. KNUDSON Y G. D. CHRISTIAN
Anal. Lett., **6** (1973) 1039
- 52.- C. FELMAN
Anal. Chem., **51(6)** (1979) 664
- 53.- M. O. ANDREAE
Anal. Chem., **49(6)** (1977) 820
- 54.- I. D. BRINDLE Y X-C. LE
Analyst, **113** (1988) 1377
- 55.- K. JIN, Y. SHIBATA Y M. MORITA
Anal. Chem., **63** (1991) 986
- 56.- M. O. ANDREAE, J.-F. ASMODÉ, P. FOSTER Y L. VAN'T DACK
Anal. Chem., **53(12)** (1981) 1766
- 57.- M. O. ANDREAE Y P. N. FROELICH
Anal. Chem., **53** (1981) 287
- 58.- L. S. CUTER, G. A. CUTTER Y M. L. C. SAN DIEGO-McGLONE
Anal. Chem., **63(11)** (1991) 1138
- 59.- V. F. HODGE, S. L. SEIDEL Y E. D. GOLDBERG
Anal. Chem., **51(8)** (1979) 1256
- 60.- R. S. BRAMAN Y M. A. TOMPKINS
Anal. Chem., **50(8)** (1978) 1088
- 61.- R.S. BRAMAN, D. L. JOHNSON, C. C. FOREBACK, J. M. AMMONS Y J. L. BRICKER
Anal. Chem., **49(4)** (1977) 621

- 62.- V. F. HODGE, S. L. SEIDEL Y E. G. GOLDBERG
Anal. Chem., **51** (1979) 1256
- 63.- C.M. STEVENS; L. DROUT; D. WALLING Y A. VENTERS
Earth Planet. Sci. Lett., **16** (1972) 147
- 64.- W. HOLAK
Anal. Chem., **41**(12) (1969) 1713
- 65.- S. McCABE Y J. M. OTTAWAY
Anal. Proceedings., **23** (1986) 16
- 66.- R. S. BRAMAN Y C. C. FOREBACK
Science., **182** (1973) 1247
- 67.- R. D. KADEG Y G. D. CHRISTIAN
Anal. Chim. Acta, **88** (1977) 117
- 68.- J. SANZ, F. GALLARTA, J. GALBÁN Y J. R. CASTILLO
Fresenius' Z. Anal. Chem., **330** (1988) 510
- 69.- J. SANZ, F. GALLARTA, J. GALBÁN Y J. R. CASTILLO
Analyst, **113** (1988) 1387
- 70.- J. SANZ; F. GALLARTA; S. de MARCOS; J. GALBAN
Analisis, **21** (1993), 27
- 71.- M.R. DITUSA Y A.A. SCHILT
J. Chem. Educ., **62** (1985) 541
- 72.- J. SANZ; F. GALLARTA; E. ALONSO; J. GALBAN
24 Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, 135-oral
(1992), Málaga
- 73.- M. BLANCO, H. ITURRIAGA, S. MASPOCH Y P. TARIN
J. Chem. Educ., **66** (1989) 179
- 74.- D. S. LEE
Anal. Chem., **54** (1982) 1682
- 75.- K. SONNE; P.K. DASGUPTA
Anal. Chem., **63** (1991) 427
- 76.- T. KOH; K. OKABE
Anal. Sci., **8** (1992) 285
- 77.- D.A. SHPIGUN; D.N. OBREZKOV; J. FUNK; G. WERNER
Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2: Khim., **30** (1989) 273

- 78.- R. STEUDEL; G. HOLDT; T. GOEBEL
J. Chromatogr., **475** (1989) 442

CAPÍTULO 5

Conclusiones

El trabajo experimental desarrollado a lo largo de toda la memoria ha permitido ampliar las posibilidades analíticas de la EAMFG, en los siguientes aspectos:

1.- Nuevas aportaciones a los estudios que se venían realizando hasta ahora en el campo de la Espectrometría de Absorción Molecular en Fase Gas (EAMFG) utilizando sistemas en discontinuo.

Dichas aportaciones se refieren a la incorporación de especies de azufre. Se han puesto a punto dos métodos para la determinación de sulfuro y sulfito por formación de sulfuro de hidrógeno y óxido de azufre (IV), respectivamente. Estos métodos suponen una mayor rapidez y comodidad, respecto a los ya existentes.

2.- Desarrollo de las aplicaciones analíticas del SCO como nueva fase volátil para la determinación de SCN^- . Los resultados obtenidos permiten abordar estudios futuros en mayor profundidad de esta especie.

3.- Mejora de la sensibilidad de la EAMFG, utilizando preconcentración criogénica en nitrógeno líquido (NL).

Se ha diseñado un sistema de flujo continuo constituido fundamentalmente por dos canales, un mezclador, un doble separador líquido-gas, una trampa de agua y una trampa de nitrógeno líquido. Haciendo uso de este sistema se ha realizado la generación y almacenamiento simultánea de elementos formadores de hidruros (As, Sb y Se), por un lado, y especies de azufre (sulfuro, sulfito y tiocianato) por otro. La incorporación al sistema de un nuevo canal para la obtención de un gradiente de acidez durante la generación, permite incorporar a los hidruros anteriormente mencionados el de Sn.

4.- La realización de determinaciones simultáneas de especies volátiles, sin necesidad de realizar una separación previa de las mismas.

Utilizando el sistema anteriormente mencionado se ha procedido a estudiar la determinación simultánea de especies en dos bloques: hidruros y especies volátiles de azufre. Para la resolución de las mezclas se han utilizado distintos métodos matemáticos de tratamiento de datos, observándose que los métodos multilongitud de onda conducen a resultados sustancialmente mejores.

Este procedimiento de resolución de mezclas permite también abordar estudios de interferencias de forma simultánea sobre varios volátiles, adecuando las condiciones de los estudios a situaciones reales.

5.- Combinación de la Espectrometría de Lente Térmica (ELT) en fase líquida con la generación de fases volátiles como paso previo a su utilización en fase gas. En concreto las especies estudiadas han sido los hidruros de As y Sb.

6.- Resultados muy alentadores hacia la utilización de la Espectrometría de Absorción Molecular (EAM) como detector en Cromatografía de Gases (CG). En concreto se ha trabajado de nuevo con los hidruros de arsénico y antimonio.

Como resumen a todo lo anteriormente expuesto se puede decir, que las aportaciones más importantes que se han realizado a la EAMFG son, un aumento muy considerable de la sensibilidad, y la resolución simultánea, con éxito, de mezclas ternarias, e incluso cuaternarias, y por tanto se puede concluir que tiene unas prestaciones, que la colocan como una técnica competitiva hoy en día.

Orientaciones futuras

Haciendo una evaluación de los resultados obtenidos en la Memoria, se puede concluir también que quedan abiertos una serie de caminos que serán objeto de futuras investigaciones. Entre ellas:

- Incorporación de otros elementos formadores de hidruros a la mezcla de As, Sb, Se y Sn, para llevar a cabo un análisis multielemental. En este mismo sentido, la aplicación de otros métodos matemáticos para la resolución de mezclas mas complejas. Estudios de especiación de organometales volátiles o semivolátiles.
- Estudio detallado de la generación de sulfuro de carbonilo y otros posibles volátiles, esencialmente moléculas orgánica sencillas.
- Desarrollo en profundidad del acoplamiento instrumental CG-EAM. Igualmente desarrollo de la Espectrometría de Lente Térmica en fase gas.
- Diseño de instrumentación específica para aplicaciones de la EAMFG.

