

## Determinación de As (III) y As (V) en aguas naturales por generación de hidruro con detección por espectrometría de absorción atómica.

Odalys Quevedo, Bárbara Luna\*, Eleydis Carballeira\*\* y Ana Cecilia Rodríguez\*

Cátedra de Física-Química, Academia Naval "Granma", Micro X, Alamar, Ciudad de la Habana, Cuba.

\*Departamento Química Analítica, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Apartado 6414, Cubanacán, Playa., Ciudad de la Habana, Cuba.

\*\*Laboratorio Issac del Corral, San Miguel del Padrón., Ciudad de la Habana, Cuba.

Recibido: 2 de noviembre de 1999

Aceptado: 23 de julio 2002

Palabras claves: especiación, arsénico, aguas naturales, espectrometría de absorción atómica.

Keywords: especiation, arsenic, natural waters, atomic absorption spectrometry.

**RESUMEN:** Se desarrolló un procedimiento para la determinación selectiva de especies de arsénico inorgánico y arsénico total por generación de hidruros - Espectrometría de Absorción Atómica a flujo continuo. Se comprobó que la generación de la arsina en HCl 5 mol/L no requiere la adición de un agente reductor como: KI, tiurea, ácido ascórbico, etc. La especie As (III) puede determinarse selectivamente empleando un regulador de citrato a pH 4. El límite de detección estimado para el As (III) en HCl 5 mol/L fue de 4.2 ng/mL. El método se aplicó al análisis de agua potable.

**ABSTRACT:** A procedure for the selective determination of total arsenic and inorganic arsenic species by continuous flow hydride generation - AAS was developed. If AsH<sub>3</sub> is generated in HCl 5 mol/L, the addition of a reducing agent, such as KI, thiourea, ascorbic acid, etc, is not required. As (III) can be selectively determined in citric-citrate buffer at pH 4. The detection limit for As (III) was 4.2 ng/mL. This method has been applied to the analysis of drinking waters.

### INTRODUCCION

El arsénico se encuentra entre los 20 elementos más abundantes en la corteza terrestre, distribuido en la atmósfera, en el medio ambiente acuático, en suelos y sedimentos, así como en los organismos vivos. Sus compuestos, tanto orgánicos como inorgánicos, se encuentran relacionados a través de complejas transformaciones bióticas y abióticas en el ambiente<sup>1</sup>.

En general, existe el consenso de que las principales fuentes de contaminación atmosférica con este elemento son las fundiciones y la combustión de aceites fósiles, a las que el hombre contribuye de forma activa<sup>2,3</sup>.

Para el As, como para muchos otros metales, la toxicidad, la actividad biológica y el destino medioambiental dependen de la especie química presente. Por tanto, al evaluar las consecuencias de la exposición a este elemento es necesario tener en cuenta las diferencias pronunciadas en el metabolismo y en la toxicidad de sus compuestos dependiendo del estado de oxidación del metaloide, de su forma química y de la solubilidad en el medio biológico.

Cuando se procede al análisis de muestras con muy bajo contenido de arsénico, la técnica de generación de hidruros (GH) combinada con la detección por Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) es una de las alternativas más eficaces. Las principales ventajas de la combinación de la GH con la EAA sobre otras técnicas de Absorción Atómica como los métodos de llama u horno de grafito son el incremento en la eficiencia de atomización, la mayor selectividad debido a que el analito es separado de la matriz como un compuesto volátil y límites de detección en el intervalo de los microgramos por litro o inferiores.

Debido a que el arsénico trivalente (pKa = 9,2) permanece no disociado a pH < 8 no puede ser removido eficientemente mediante las técnicas aplicadas usualmente, tales como floculación con sales de Fe (III) o adsorción mediante alúmina activada. Por lo tanto, el monitoreo del contenido de As en las aguas, así como las investigaciones asociadas a las técnicas de remoción requieren de un método simple y rápido para la determinación de arsénico total y arsénico trivalente.

A partir de los años setenta se han publicado numerosos trabajos <sup>4-9</sup> dedicados a describir y comparar métodos que permiten la identificación y determinación cuantitativa de las diferentes especies de As presentes en las más disímiles matrices, pudiéndose concluir que la separación mediante técnicas cromatográficas como la cromatografía gaseosa (GC) o la cromatografía líquida de alta resolución (CLAR) y la reducción selectiva en diferentes medios de reacción y a diferentes valores de pH son los procedimientos más utilizados para la especiación de arsénico.

La CLAR constituye la técnica cromatográfica más ventajosa para la especiación de As, pues mediante esta el analito puede ser separado directamente sin necesidad de derivatizarlo como en la cromatografía gaseosa, se minimizan las interferencias químicas y se solucionan los problemas de que no todas las especies de As pueden ser convertidas en sustancias volátiles.<sup>10</sup>

Al emplear la reducción selectiva es necesario reducir el arsénico pentavalente a trivalente, debido a que la cinética de formación del hidruro del As (V) es inferior.<sup>11</sup> Con este objetivo, generalmente se incluye una etapa de pre-reducción, con KI sólo o combinado con ácido ascórbico, en la preparación de la muestra. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, como concentraciones elevadas de ácido y agente reductor, se puede lograr igual sensibilidad en la determinación para ambas especies.<sup>6,12</sup>

A pesar de la capacidad de las técnicas combinadas para separar y determinar especies de arsénico individuales, con la preconcentración de algunas de ellas en determinados casos, existen algunos problemas asociados con estos tipos de metodologías debido a la dificultad para encontrar interfaces adecuadas entre los sistemas. Además, estos procesos son relativamente lentos y consumen más tiempo, el análisis es caro y se necesita un personal muy especializado. Sin embargo, la reducción selectiva de las especies de arsénico es una técnica fiable, rápida y conveniente para el análisis de grandes números de muestras.

El objetivo de este trabajo fue la optimización de un método analítico que permitiera la determinación de las especies inorgánicas de As empleando la generación de hidruro a flujo continuo con detección por Espectrometría de Absorción Atómica.

## MATERIALES Y METODOS

### Reactivos y equipos

Toda la cristalería empleada fue tratada con HNO<sub>3</sub> al 10 % V/V, se mantuvo por 72 h y después se enjuagó bien con H<sub>2</sub>O destilada.

Se empleó una disolución patrón de As (III) de 1 000 µg/mL preparada a partir de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (p.a). La disolución patrón de As (V) de 1 000 µg/mL se preparó a partir de As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (p.a). La disolución inicial del reductor, borohidruro de sodio, fue preparada diariamente al 5 %, utilizando una disolución de hidróxido de sodio de 0,1 mol/L como disolvente y estabilizador, y filtrada antes de usar para eliminar la turbidez. Se empleó un regulador de citrato de sodio en un intervalo de pH de 1 a 4. Todos los reactivos empleados fueron de pureza analítica (BDH).

La muestra de agua potable fue tomada del pozo del Centro Nacional de Investigaciones Científicas siguiendo las indicaciones que aparecen en la norma cubana para agua potable, elaborada en 1985.<sup>13</sup>

Se empleó un generador de hidruros no comercial, fabricado en el laboratorio, acoplado al espectrómetro de absorción atómica Solar 919 (UNICAM). Se utilizó la línea principal del arsénico (193,7 nm) con un paso de banda espectral de 1 nm, con el cual se logró una apropiada precisión de las mediciones (< 3 %). La intensidad de la corriente fue de 8 mA, lo que representó el 70 % de la máxima establecida por el fabricante. El tubo de cuarzo se calentó mediante una llama estequiométrica de aire-acetileno.

### Procedimiento

El proceso de especiación de As se realizó en dos etapas. Primero se determinó el As total, generando la arsina con NaBH<sub>4</sub> al 3 % (m/v) y HCl 5 mol/L. El As (III) es determinado en una segunda etapa empleando el reductor a la misma concentración y

un estabilizador de citrato de sodio de pH = 4.<sup>6</sup> La concentración de As (V) se calcula por diferencia entre el As total y el As (III).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las diferencias existentes en la cinética de reacción de formación de la arsina a partir de los estados de oxidación 3 y 5 del arsénico han sido reportadas por diversos autores.<sup>6, 11</sup> Muchos agentes reductores han sido empleados para lograr similar eficiencia de generación a partir de ambas especies,<sup>4, 7-9</sup> sin embargo han tenido inconvenientes tales como: disminución de la velocidad de reducción, interferencias de formas oxidadas y resultados contradictorios entre diversos autores.

Cuando se realiza la especiación de As empleando un sistema continuo y seleccionando el medio ácido y la concentración de NaBH<sub>4</sub> adecuados, no es necesario el empleo de reactivos adicionales, con lo que se logran sensibilidades similares para ambos estados de oxidación.<sup>6, 12</sup>

### Optimización de las condiciones de generación del hidruro

Con el fin de obtener la mejor respuesta analítica para la determinación de As se procedió a la optimización de parámetros físicos tales como: flujo del gas portador y caudal de los reactivos, empleando en este caso disoluciones de 60 ng/mL de As (III) y As (V), HCl 5 mol/L y NaBH<sub>4</sub> 3 % (m/v).

El flujo de gas portador se varió en un intervalo entre 7 y 28 L/h, resultando 10 L/h el óptimo. A flujos superiores se produce una disminución de la sensibilidad, lo que puede deberse a efectos de dilución. Este comportamiento coincide con lo reportado por otros autores.<sup>6, 14</sup>

Se probaron caudales entre 0,5 y 3,0 mL/min para la muestra acidulada y la disolución del reductor, obteniéndose los mejores resultados para una relación de flujo muestra-ácido/reductor de 2:1, con caudales de 2,4 y 1,4 mL/min, respectivamente.

Como parámetros químicos se estudiaron las variables: acidez de la disolución, concentración del agente reductor y concentración de ácido cítrico.

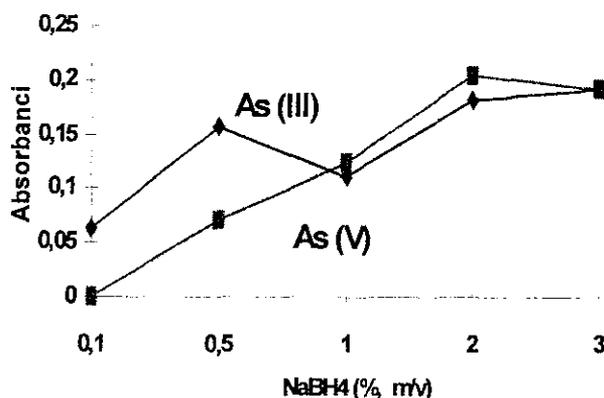
**Optimización de la concentración de NaBH<sub>4</sub>**

Para seleccionar la concentración óptima de NaBH<sub>4</sub>, se probaron disoluciones en el intervalo de 0,1 a 3 % (m/v), empleando ácido HCl 5 mol/L, un flujo de gas portador de 10 L/h y una relación de caudales muestra-ácido/reductor de 2:1. Según se observó en los resultados de esta experiencia (Fig. 1), la absorbancia

del As (III) tiene un incremento notable en el intervalo de 0,1 a 0,5 % (m/v), en 1% tiene un punto de inflexión, produciéndose a partir de esta concentración de borohidruro de sodio un aumento ligero de la sensibilidad con tendencia a mantenerse constante en el tiempo. Para el As (V) se observó un crecimiento notable de la absorbancia con la concentración de NaBH<sub>4</sub> hasta 2 %. A

partir de este valor ocurre una ligera disminución de la señal. Tendencias similares han sido reportadas <sup>6, 15-16</sup>. Se seleccionó como óptima para experiencias posteriores una concentración del 3 % (m/v), debido a que el comportamiento de las especies en estudio es similar a esta concentración de NaBH<sub>4</sub>.

**Figura 1.** Efecto de la concentración de NaBH<sub>4</sub> sobre la intensidad de la señal analítica de una disolución de 60 ng/mL de As (III) y As(V).



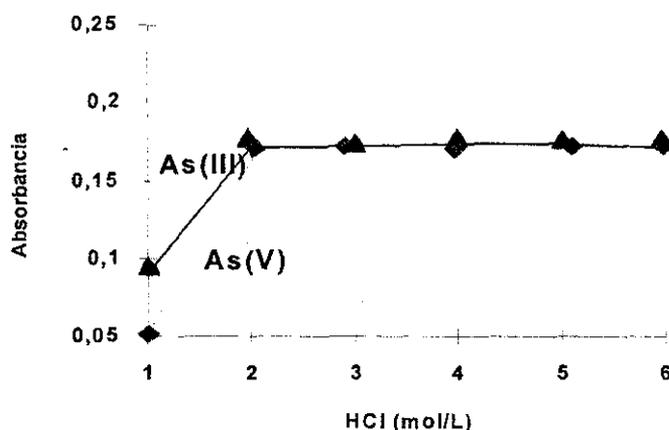
**Optimización de la concentración de ácido clorhídrico**

El estudio de la concentración de ácido HCl se realizó en el intervalo de 1 a 6 mol/L, empleando una disolución de NaBH<sub>4</sub> al 3 % (m/v), un flujo de gas portador de 10 L/h y una relación de caudales muestra-ácido/reductor de 2:1. En la representación de la influencia de la

concentración de HCl sobre la absorbancia para ambas especies de As (Fig. 2) se apreció un incremento en la sensibilidad hasta una concentración de ácido igual a 2 mol/L, valor a partir del cual no se observan variaciones significativas. Las señales de absorción para ambas especies fueron iguales en el rango de 2 a 6 mol/L. Este comportamiento

coincide por lo reportado por Torralba y col. <sup>6</sup> Se seleccionó 5 mol/L como la concentración de HCl a emplear en las determinaciones, ya que aunque la sensibilidad es similar a la obtenida con una concentración de 2 mol/L, con esta se podrían disminuir las interferencias de iones tales como Fe, Cu y Ni por la formación de clorocomplejos estables <sup>17</sup>.

**Figura 2.** Influencia de la concentración de HCl sobre la absorbancia de una disolución de 60 ng/mL de As (III) y As (V).



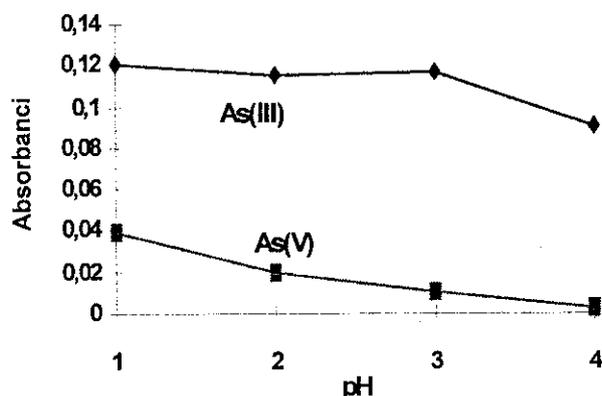
**Optimización de la concentración de ácido cítrico**

El hidruro fue generado a partir de ambos estados de oxidación en disoluciones de un regulador de citrato en el intervalo de pH de 1 a 4, utilizando una disolución de NaBH<sub>4</sub> al 3% m/v, una relación de caudales muestra

ácido/reductor de 2:1 y un flujo de gas portador de 10 L/h. La formación de la arsina quedó inhibida totalmente a pH 4 para el As (V), lo que permite la determinación selectiva del As (III) (Fig. 3). Violanti<sup>18</sup> y Torralba<sup>6</sup> reportan resultados similares a los obtenidos en este trabajo. Para ambas

especies de arsénico se produce un decrecimiento en la sensibilidad, lo que puede deberse a la disminución de la acidez del medio de reacción. No obstante, ocurre un efecto de discriminación, ya que se afecta más el proceso de formación del hidruro a partir del As (V).

**Figura 3.** Generación de la arsina a partir de una disolución de 60 ng/mL de As (III) y As(V) en regulador de citrato a diferentes pH.



**Características analíticas del procedimiento de especiación**

Los límites de detección (k = 3) y

de cuantificación (k = 10) para As (III) y As total, se determinaron según

la IUPAC<sup>19</sup> con 11 mediciones del blanco de digestión (Tabla 1).

**Tabla 1.** Parámetros analíticos para la determinación de As (III) y As total.

	C (As TOTAL) ± IC (ng/mL)	C (As (III)) ± IC (ng/mL)
Límite de detección	4,2	7,5
Límite cuantificación	8,3	11,1

Los límites de detección obtenidos, tanto para As (III) como para el As total, pueden considerarse aceptables teniendo en cuenta el intervalo de valores reportados en las diferentes

metodologías para la determinación de As en aguas naturales por técnicas espectroscópicas<sup>4, 6, 20</sup>.

Para comprobar la exactitud de la técnica de especiación en aguas

descrita, se utilizó el método de añadido y recobrado, dopando una muestra de agua potable (del Pozo en estudio) con 30 ng/mL de As (III) y As(V), respectivamente (Tabla 2).

**Tabla 2.** Determinación de las especies inorgánicas de As en una muestra de agua dopada.

MUESTRA	C (As Total) ± IC (ng/mL)	C (As (III)) ± IC (ng/mL)	% Recobrado As Total	% Recobrado As (III)
Agua potable dopada con 30 ng/mL de cada especie.	58 ± 3	28 ± 2	97	93

Como se observa, los recobrados que se obtienen para ambas especies son satisfactorios, por lo que el procedimiento puede ser aplicado para la determinación de las formas inorgánicas del As en aguas naturales.

#### CONCLUSIONES

Se estableció una metodología para la determinación de las especies inorgánicas de As. El contenido de arsénico total es posible determinarlo en HCl 5 mol/L. La utilización de un regulador de citrato (pH 4) da la posibilidad de determinar selectivamente As (III) en presencia de As (V). Como resultado de la aplicación de ambas técnicas analíticas es posible determinar el contenido de As (V) indirectamente.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Cullen W.R. and Reimer K.J. Arsenic Speciation in the Environment. *Chem Rev*, **89**, 713-764, 1989.

2. Dickerson O.B. In: *Metals in the Environment*. Ed. Waldron H.A., Academic Press, London, 1980.  
3. Bermejo-Barrera P., Barciela-Alonso, M.C., Ferrón-Novais, M. and Bermejo-Barrera A. *J Anal At Spectrom*, **10**, 247, 1995.  
4. Driehaus W. and Jekel M. *Fresenius J Anal Chem*, **343**, 352, 1992.  
5. Thomas P. and Slnatecki K. *Fresenius J Anal Chem*, **351**, 410, 1995.  
6. Torralba R., Bonilla M., Palacios A., Cámara C. *Analysis*, **22**, 478-482, 1994.  
7. Nielsen S. and Hansen E.H. *Anal Chim Acta*, **343**, 5, 1997.  
8. Krenzlock M. and Rychlovsky P. *Collect Czech Chem Commun*, **63**, 2027, 1998.  
9. Shraim A., Chiswell B. and Olszowy H. *Talanta*, **50**, 1109, 1999.  
10. Ebdon L., Hill S., Walton P.A. and Ward, R.W. *Analyst*, **113**, 159, 1988.

11. Welz B. and Sumanová M. *Analyst*, **118**, 1417, 1993.  
12. Narasaki H. and Ikeda M. *Anal Chem*, **56**, 2059, 1984.  
13. NC 93-02. Agua potable. Requisitos sanitarios y muestreo, 1985.  
14. Webster J. *Wat Pollut Control*, **405**, 1980.  
15. Baluja C. and González A. *Talanta*, **39**, 329, 1992.  
16. López M.A., Gómez M.M., Palacios M.A. and Cámara C. *Fresenius J Anal Chem*, **346**, 643, 1993.  
17. Welz B. and Melcher M. *Analyst*, **109**, 569, 1984.  
18. Violanti N., Petrucci F., La Torre F. and Caroli S. *Spectroscopy*, **7**, 36, 1992.  
19. Long G.L. and Winefordner J.D. *Anal Chem*, **55**, 713A, 1983.  
20. Yang X.P., Kerich R. and Hendry M.J. *Anal Chem*, **70**, 4736, 1998.



“R-tester” es un grupo radicado en el Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNIC) que le brinda servicios especializados en protección contra la corrosión con el fin de elevar la durabilidad, confiabilidad y tiempo de vida útil de todo tipo de materiales metálicos y no metálicos, recubrimientos protectores, equipos, accesorios y otros, que serán utilizados en instalaciones construidas en Cuba. Además de prestar asesoramiento técnico y dar certificación de calidad de los productos.

La fortaleza de “R-tester” es su personal altamente calificado y la experiencia acumulada durante más de 30 años de investigaciones y de estudios constantes para caracterizar el comportamiento corrosivo de materiales y diagnosticar su durabilidad en nuestras condiciones climáticas. Son los creadores del “*Mapa de la Agresividad Corrosiva de la Atmósfera de Cuba*”

“R-tester” oferta servicios especializados en:

- Evaluación y caracterización de la agresividad corrosiva de la atmósfera.
- Pronósticos del comportamiento corrosivo de materiales, instalaciones, piezas, artículos constructivos y otros.
- Ensayos acelerados en cámaras.
- Selección de materiales óptimos resistentes a la corrosión en el ambiente de Cuba.
- Asesoría técnica y consultoría especializada.
- Ensayos mediante técnicas electroquímicas de avanzada seguras y rápidas.
- Evaluación y certificación de materiales metálicos y polímeros.
- Evaluación de la calidad del aire para la obtención de licencia ambiental.

En la realización de los servicios se utilizan normas y metodologías cubanas e internacionales así como procedimientos especiales desarrollados por el grupo.