

OPTIMIZACION DE UN METODO DE DETERMINACION DE ARSENICO EN SEDIMENTOS

O. Quevedo, B. Luna, A.C. Rodríguez, M. Villanueva* y H. González.**

*Departamento de Química Analítica, Lab. Absorción Atómica, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Apartado 6880, *Facultad de Química, Universidad de La Habana, Calzada de Zapata y Calle G, Vedado, Plaza de la Revolución, **Centro de Ingeniería y Manejo Ambiental de Bahías y Costas, Apartado Postal 17029, CP 11700, Ciudad de La Habana, Cuba.*

Recibido: 19 de marzo de 1997.

RESUMEN. Se optimizó un método de generación de hidruros de flujo continuo para la determinación de arsénico en muestras de sedimentos. Se optimizaron las condiciones siguientes: concentración del agente reductor (3 % NaBH_4 en NaOH 0,1 mol/L), acidez de la disolución (3 mol/L HCl) y flujo de gas portador (10 L/h N_2). El método se empleó para determinar las concentraciones de arsénico en sedimentos costeros de las Bahías de La Habana y de Cárdenas. La mineralización de la muestra se realizó por dos vías diferentes: digestión ácida con una mezcla de HNO_3 - H_2SO_4 - HCl y fusión alcalina, vía seca, mediante incineración con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y MgO . Los resultados se compararon estadísticamente y no se observaron diferencias significativas entre ellos. La exactitud de los métodos de digestión fue evaluada mediante un material de referencia de sedimento de río (NBS 1645).

ABSTRACT. The continuous flow hydride generation for the arsenic determination was performed. The following parameters were optimized: reducer concentration (3 % NaBH_4 in NaOH 0.1 mol/L), solution acidity (3 mol/L HCl) and carrier gas flow (10 L/h N_2). The method was applied to the analysis of coast sediments from Havana and Cardenas Bays. The digestion of the samples was carried out through two ways: acid digestion with HNO_3 - H_2SO_4 - HCl and by $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - MgO fusion. Both results were in good agreement. The accuracy of the methods was verified by means of a reference sediment material from a river (NBS 1645).

INTRODUCCION

El arsénico es un elemento traza que se encuentra ampliamente distribuido en la litosfera, asociado fundamentalmente al azufre. Puede encontrarse en aguas, sedimentos y alimentos, ya que aunque el uso extensivo de productos arsenicales en insecticidas, herbicidas, aditivos para los alimentos y preservantes de maderas ha decrecido en los últimos años, la emisión de compuestos de este elemento a partir de descargas industriales, incineración de desechos, etc. es aún significativa.¹⁻² En la actualidad, los estudios relacionados con la contaminación de los aguas y del medio ambiente en general cobran cada día mayor interés. Así, resulta necesario conocer en términos cuantitativos la emisión de compuestos de arsénico a partir de diversas fuentes.

Debido al efecto tóxico que presentan pequeñas concentraciones de este elemento, se requiere para su detección y determinación de técnicas altamente sensibles y con bajos límites de detección. Las técnicas de Espectroscopia Atómica han desarrollado metodologías muy sensibles con este objetivo. Así, el acoplamiento de fases volátiles como los hidruros a técnicas espectroscópicas, como la de Absorción Atómica, se ha convertido en una poderosa herramienta analítica para la determinación de ese elemento. La generación de hidruros (GH) empleando borohidruro de sodio como reductor es la más difundida por su rapidez, sensibilidad y facilidad para automatizar el proceso.³⁻⁷

La forma predominante del As tanto en mares como estuarios es el As (V) (arsenato), pero diferentes procesos metabólicos pueden contribuir a su reducción. Todos los procesos de oxidación en que participa tienden a acumularlo en los sedimentos, los que pueden llegar a contener cantidades

substanciales de él (100-300 g/g).⁸ Debido a diversas condiciones ambientales este As puede ser movilizado e incorporado a la cadena alimentaria hasta llegar al hombre, provocando daños fundamentalmente, a su tejido epitelial y al sistema nervioso.⁹⁻¹⁰

Existen diferentes técnicas para la disolución de sedimentos, las cuales se clasifican en dos categorías: fusión y disolución ácida. Algunos autores son partidarios de la digestión ácida como procedimiento de mineralización para la determinación de metales traza en sedimentos por absorción atómica, aunque han reportado problemas con el recobrado.¹¹⁻¹³

En los procesos de incineración la materia orgánica es oxidada por calentamiento y el residuo resultante se digiere como una muestra mineral más. En comparación con los métodos químicos de disolución por vía húmeda, al inicio, generalmente se emplean mayores cantidades de muestra, lo que constituye una ventaja con respecto a la homogeneidad, sin embargo, puede ocurrir la volatilización de algunos metales traza en forma de cloruros, óxidos o simplemente, elemental, lo que origina errores. En este tipo de procedimiento se destaca la incineración con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, debido a su simplicidad y seguridad.^{5,7}

El objetivo de este trabajo fue la optimización de un método de generación de hidruros de flujo continuo para la determinación de arsénico en muestras de sedimentos. El procedimiento se empleó para determinar las concentraciones de arsénico en sedimentos costeros, de las Bahías de La Habana y de Cárdenas, digeridos mediante dos vías diferentes: una ácida, empleando una mezcla de HNO_3 - H_2SO_4 - HCl y otra alcalina, vía seca, mediante incineración con $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y MgO .

PARTE EXPERIMENTAL

Equipos

Se empleó un generador no comercial de hidruros, fabricado en el laboratorio, acoplado al espectrómetro de absorción atómica Solar 919 (UNICAM). Se utilizó la línea principal del As (193,7 nm) con un paso de banda espectral de 0,5 nm con el cual se logró una precisión apropiada 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 de aire-acetileno estequiométrica. El esquema de la conexión se puede observar en la Fig. 1.

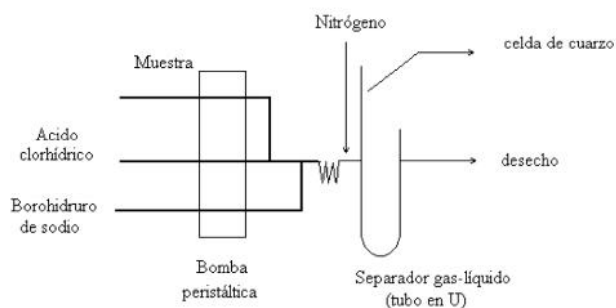


Fig. 1. Esquema del acoplamiento de la generación de hidruros-Espectroscopia de Absorción Atómica.

Determinación

Mediante este sistema de flujo continuo de generación de hidruros, la muestra acidulada en medio HCl se mezcla continuamente con una disolución reductora (de borohidruro de sodio). El hidruro así producido, es transportado por una corriente de nitrógeno desde el separador gas-líquido (de dimensiones similares al comercializado por la UNICAM) hasta la celda de cuarzo (de 1,2 cm de diámetro externo y 12 cm de longitud) donde ocurre su descomposición para la detección final en el espectrómetro.

Reactivos

Toda la cristalería empleada fue tratada durante 72 h con HNO_3 al 10% (v/v) y después se enjuagó bien con H_2O destilada.

Se empleó una disolución patrón de As (III) de 1 000 g/mL (Spectrosol). La disolución inicial del reductor (NaBH_4) fue preparada diariamente al 5 %, con una disolución de NaOH 0,1 mol/L (como disolvente y estabilizador) y filtrada antes de su empleo para eliminar la turbidez. Todos los reactivos empleados fueron de pureza analítica (BDH).

La suspensión para la incineración fue preparada mediante agitación de 80 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 50 g de MgO en 200 mL de H_2O hasta su homogeneidad.

La medición de las señales fue realizada por integración, en el espectrómetro.

Procedimientos de gestión de las muestras

Las muestras se secaron previamente a una temperatura no mayor de 60 °C y se tamizaron para obtener la fracción menor a 63 μm . Esta fracción, ampliamente utilizada en estudios ambientales, ha sido recomendada por Salomons y Förstner.¹⁴

A continuación, se describen los procedimientos seguidos para la digestión de los sedimentos:

Digestión por vía húmeda¹⁵

Pesar 0,5 g de muestra. Añadir 5 mL de HNO_3 ($\rho = 1,40\text{ g/mL}$) y hervir a fuego lento durante 15 min. Enfriar a temperatura ambiente y adicionar 4 mL de H_2SO_4 ($\rho = 1,84\text{ g/mL}$). Continuar digestión hasta la formación de humos blancos y cambio de color de la disolución a amarillo pálido. Concentrar hasta aproximadamente 1 mL y enfriar. Agregar 25 mL de H_2O destilada y 5 mL de HCl ($\rho = 1,16\text{ g/mL}$) y bullir durante 10 min. Filtrar y enrasar en volumétricos de 50 mL con H_2O destilada.

Mineralización por incineración¹⁶⁻¹⁷

Pesar 0,5 g de sedimento en crisol, adicionar la suspensión de incineración hasta que el peso combinado resulte de 15 g (13 mL de suspensión) y homogeneizar. Secar la mezcla de incineración a 80 °C por 1 h y colocarla luego en una mufla. Calentar a 200 °C durante 1 h, a 300 °C por otra hora más y a 500 °C por 8 h. Enfriar a temperatura ambiente, disolver el residuo con 20 mL de HCl 6 mol/L y transferir a un vaso de precipitados. Enjuagar el crisol con H_2O destilada y adicionar el agua de lavado al vaso de precipitados. Añadir 2 mL de HClO_4 ($\rho = 1,67\text{ g/mL}$) y 0,5 mL de H_2SO_4 ($\rho = 1,84\text{ g/mL}$) y calentar hasta la aparición de humos blancos. Enfriar, filtrar y enrasar con H_2O destilada en volumétricos de 50 mL.

RESULTADOS Y DISCUSION

Optimización de las condiciones de generación del hidruro

Debido a la importancia del control de las condiciones que inciden en la generación del hidruro, en este trabajo fueron optimizadas tanto las físicas como las químicas.

Condiciones físicas

Las condiciones físicas optimizadas para este sistema de flujo continuo fueron: la distancia entre el separador gas-líquido y la celda de atomización y el flujo de nitrógeno para transportar la arsina hasta la celda.

No se encontró una variación significativa de la señal en función de la longitud de la conexión de la celda con el generador. No obstante, se escogió 30 cm por problemas de seguridad, ya que con esta magnitud se evitaba el posible paso de la disolución a la celda de atomización.

Con una disolución de arsénico de 60 ng/mL (a 2,4 mL/min), HCl (3 mol/L) y agente reductor al 3 % (m/v) (a 1 mL/min), el flujo óptimo de nitrógeno para el transporte del hidruro fue de 10 L/h (Fig. 2). Con flujos mayores, se produce un decremento de la sensibilidad, lo que puede deberse a efectos de dilución. Esto coincide con lo planteado por diversos autores.^{15,18}

Condiciones químicas

La optimización de las variables fue realizada por el método de estudio univariante. Entre ellas, se estudiaron la acidez de la disolución y la concentración del agente reductor.

Optimización de la concentración de ácido clorhídrico

La arsina fue generada en medio clorhídrico a razón de 1 a 6 mol/L, mediante un flujo de nitrógeno de 10 L/h y una disolución de borohidruro de sodio al 3 % (m/v). Se pudo apreciar (Fig. 3), que se producía un incremento en la señal hasta una concentración de ácido en solución igual a 2 mol/L, valor a partir del cual no se observaban variaciones significati-

vas en las absorbancias. Este comportamiento coincidió con lo reportado por otros autores.¹⁸ Se seleccionó 3 mol/L como la concentración de HCl a emplear para las determinaciones, ya que aunque se obtendría una sensibilidad similar que con la de 2 mol/L, esa concentración de ácido podría contribuir a disminuir en parte las interferencias de elementos tales como Fe, Cu, Ni, entre otros por la formación de clorocomplejos estables.

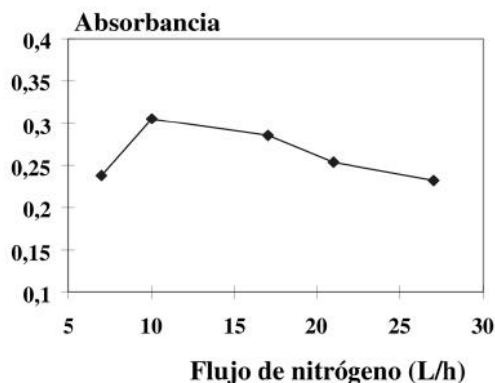


Fig. 2. Influencia del flujo de N₂ en el transporte de la arsina.

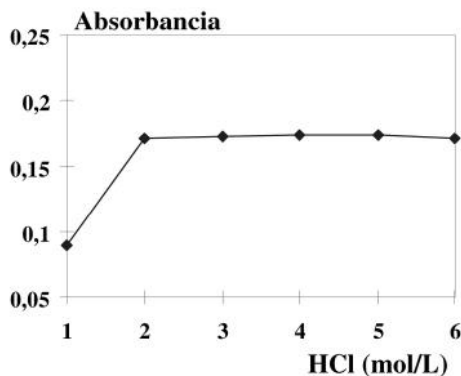


Fig. 3. Efecto de la concentración de HCl sobre la absorbancia de una disolución de arsénico de 60 ng/mL.

Optimización de la concentración de borohidruro de sodio

Para elegir la concentración se probaron diferentes disoluciones de NaBH₄ en el intervalo 0,1-4 % y el hidruro fue generado en HCl 3 mol/L (Fig. 4). Se pudo apreciar un incremento en la señal en el intervalo de 0,1-1 % (m/v), valor a partir del cual se producía una ligera disminución de la absorbancia con tendencia a mantenerse constante en el tiempo. Esto pudo ser resultado de la dilución gaseosa por el hidrógeno generado. Tendencias similares han sido reportadas.^{18,19} Se seleccionó 3 % (m/v) como concentración a emplear, ya que aunque se logra una sensibilidad inferior a la obtenida con 1 % (m/v), se compensa el consumo de NaBH₄ por parte de los elementos interferentes.

Calibración analítica

Para estimar las concentraciones de As presentes en las muestras, se utilizó una curva de calibración de As (III), al comprobar Torralba y col.,¹⁸ que bajo estas condiciones de generación, no existían diferencias en las cinéticas de reac-

ción de formación de la arsina a partir de los estados de oxidación 3 y 5 del As.

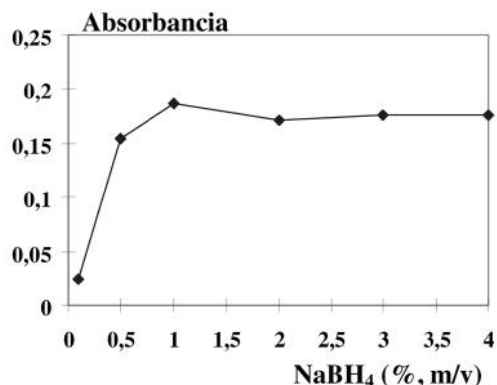


Fig. 4. Influencia de la concentración de NaBH₄ sobre la absorbancia de una disolución de arsénico de 60 ng/mL.

Mediante una prueba F de linealidad al 95 % de confianza se determinó un intervalo lineal de la curva analítica de 5 a 70 ng/mL. Se verificó la significación del intercepto de la curva mínimo cuadrática la que resultó no diferente de cero para un 95 % de probabilidad. El límite de detección estimado, según el criterio de 3 s.d., es de 5 ng/g.

Aplicación al análisis de muestras reales

El método analítico de GH puesto a punto, se aplicó al análisis de As en dos muestras de sedimentos provenientes de las Bahías de Cardenas y de la Habana (Tabla I).

La exactitud de los métodos de digestión se chequeó con un material de referencia certificado de sedimento de río,²⁰ cuyas concentraciones de As fueron estimadas por ambos procedimientos (Tabla I).

TABLA I
Concentración de As en los sedimentos analizados, según la técnica de adición de estándar

Procedencia	Digestión			
	Húmeda		Por incineración	
	Concentración de As (µg/g)			
	X ± IC	DTR (%)	X ± IC	DTR (%)
Bahía de La Habana	11 ± 4	4,7	9 ± 3	1,1
Bahía de Cárdenas	21 ± 33	,8	21 ± 5	4,2
Sedimento 1645, NBS*	63 ± 51	,7	68 ± 7	3,0

* Valor nominal 66 μg/g.²⁰

Los valores se expresan como la media de tres determinaciones.

IC Intervalos de confianza.

DTR Desviaciones típicas relativas.

CONCLUSIONES

Se comprobó que para la determinación de As en sedimentos es factible realizar la digestión de la muestra por dos vías diferentes: una con HNO₃-H₂SO₄-HCl y otra mediante fusión alcalina con Mg(NO₃)₂ y MgO. La combinación de estos procedimientos de digestión con la generación del hidruro volátil de As bajo las condiciones recomendadas en este trabajo, ofrece una vía para estimar las concentraciones

de este elemento en sedimentos, con adecuado nivel de precisión y exactitud.

BIBLIOGRAFIA

1. Dickerson O.B. In Metals in the Environment. Ed. Waldron, H.A., Academic Press, London, 1980.
2. Bermejo-Barrera P., Barciela-Alonso M.C., Ferrón-Novais M. and Bermejo-Barrera A.J. **Anal. At. Spectrom.**, **10**, 247, 1995.
3. Fiorino J.A., Jones J.W. and Capar S.G. **Anal. Chem.**, **48**, 120, 1976.
4. Maher W.A. **Talanta**, **30**, 534, 1983.
5. Sturgeon R.E., Willie S.N. and Berman S.S. **J. Anal. At. Spectrom.**, **1**, 115, 1986.
6. Hershey J.W., Oostdyk T.S. and Keliher P.N. **J. Assoc. Off. Anal. Chem.**, **71**, 1090, 1988.
7. Brumbaugh W. and Walther M.J. **J. Assoc. Anal. Chem.**, **72**, 634, 1989.
8. Brannon J.M. and Patrick W.H. **Environ. Sci. Technol.**, **21**, 450, 1987.
9. Mushak L. In Proceedings of the 2nd International Conference on Chemical Toxicology and Clinical Chemistry of Metals. S.S. Ed. Academic Press, Montreal, 233, 1983.
10. Caroli S. **Spectroscopy**, **7**, 36, 1992.
11. Rantala R.T. and Loring D.H. **At. Absorpt. Newsl.**, **14**, 117, 1975.
12. Agemian H. and Chau A.S.Y. **Anal. Chim. Acta**, **80**, 61, 1975.
13. Sakata M. and Shimota O. **Wat. Res.**, **16**, 231, 1982.
14. Salomons W. and Förstner U. Metals in the Hydrocycle. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 70-76, 1984.
15. Webster J. **Wat. Pollut. Control**, 405, 1980.
16. UNEP/ FAO/ IAEA. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 9. Determination of total arsenic in selected marine organisms by hydride generation atomic absorption spectrophotometry, 1985.
17. Ybáñez N., Cervera M.L. and Montoro R. **Analytica Chimica Acta**, **258**, 61, 1992.
18. Torralba R., Bonilla M., Palacios A. and Cámara C. **Analisis**, **22**, 478, 1994.
19. López M.A., Gómez M.M., Palacios M.A. and Cámara C. **Fresenius J. Anal. Chem.**, **346**, 643, 1993.
20. National Bureau of Standards. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1645 River Sediment, EE.UU.